Instrumentação em Ciência Forense

Josimar Ribeiro de Almeida
Camilo Pinto de Souza
Cleber Vinícius Akita Vitorio
Felipe Affonso Dantas dos Santos
João Paulo Fernandes de Almeida
Oscar Rocha Barbosa
Raphael do Couto Pereira
Reynaldo Galvão Antunes
Tatiana Santos da Cunha
Tetyana Gurova

AYA EDITORA
2025

Instrumentação em Ciência Forense

Josimar Ribeiro de Almeida
Camilo Pinto de Souza
Cleber Vinícius Akita Vitorio
Felipe Affonso Dantas dos Santos
João Paulo Fernandes de Almeida
Oscar Rocha Barbosa
Raphael do Couto Pereira
Reynaldo Galvão Antunes
Tatiana Santos da Cunha
Tetyana Gurova

Instrumentação em Ciência Forense

AYA EDITORA
2025

Direção Editorial
Prof.° Dr. Adriano Mesquita Soares
Autores
Prof.° Dr. Josimar Ribeiro de Almeida
Prof.° Dr. Camilo Pinto de Souza
Prof.° Dr. Cleber Vinícius Akita Vitorio
Prof.° Dr. Felipe Affonso Dantas dos Santos
Prof.° Dr. João Paulo Fernandes de Almeida
Prof.° Dr. Oscar Rocha Barbosa
Prof.° Dr. Raphael do Couto Pereira
Prof.° Dr Reynaldo Galvão Antunes
Prof.ª Dr.ª Tatiana Santos da Cunha
Prof.ª Dr.ª Tetyana Gurova

Executiva de Negócios
Ana Lucia Ribeiro Soares
Produção Editorial
AYA Editora©
Imagens de Capa
br.freepik.com
Capa
AYA Editora©
Revisão
Os Autores
Área do Conhecimento
Engenharias

Conselho Editorial

Prof.° Dr. Adilson Tadeu Basquerote Silva (UNIDAVI)
Prof.ª Dr.ª Adriana Almeida Lima (UEA)
Prof.° Dr. Aknaton Toczek Souza (UCPEL)
Prof.° Dr. Alaerte Antonio Martelli Contini (UFGD)
Prof.° Dr. Argemiro Midonês Bastos (IFAP)
Prof.° Dr. Carlos Eduardo Ferreira Costa (UNITINS)
Prof.° Dr. Carlos López Noriega (USP)
Prof.ª Dr.ª Claudia Flores Rodrigues (PUCRS)
Prof.ª Dr.ª Daiane Maria de Genaro Chiroli (UTFPR)
Prof.ª Dr.ª Danyelle Andrade Mota (IFPI)
Prof.ª Dr.ª Déa Nunes Fernandes (IFMA)
Prof.ª Dr.ª Déborah Aparecida Souza dos Reis (UEMG)
Prof.° Dr. Denison Melo de Aguiar (UEA)
Prof.° Dr. Emerson Monteiro dos Santos (UNIFAP)
Prof.° Dr. Gilberto Zammar (UTFPR)
Prof.° Dr. Gustavo de Souza Preussler (UFGD)
Prof.ª Dr.ª Helenadja Santos Mota (IF Baiano)
Prof.ª Dr.ª Heloísa Thaís Rodrigues de Souza (UFS)
Prof.ª Dr.ª Ingridi Vargas Bortolaso (UNISC)
Prof.ª Dr.ª Jéssyka Maria Nunes Galvão (UFPE)
Prof.° Dr. João Luiz Kovaleski (UTFPR)

Prof.° Dr. João Paulo Roberti Junior (UFRR)
Prof.° Dr. José Enildo Elias Bezerra (IFCE)
Prof.° Dr. Luiz Flávio Arreguy Maia-Filho (UFRPE)
Prof.ª Dr.ª Maralice Cunha Verciano (CEDEUAM-Unisalento - Lecce - Itália)
Prof.ª Dr.ª Marcia Cristina Nery da Fonseca Rocha Medina (UEA)
Prof.ª Dr.ª Maria Gardênia Sousa Batista (UESPI)
Prof.° Dr. Myller Augusto Santos Gomes (UTFPR)
Prof.° Dr. Pedro Fauth Manhães Miranda (UEPG)
Prof.° Dr. Rafael da Silva Fernandes (UFRA)
Prof.° Dr. Raimundo Santos de Castro (IFMA)
Prof.ª Dr.ª Regina Negri Pagani (UTFPR)
Prof.° Dr. Ricardo dos Santos Pereira (IFAC)
Prof.° Dr. Rômulo Damasclin Chaves dos Santos (ITA)
Prof.ª Dr.ª Silvia Gaia (UTFPR)
Prof.ª Dr.ª Tânia do Carmo (UFPR)
Prof.° Dr. Ygor Felipe Távora da Silva (UEA)

Conselho Científico

Prof.° Me. Abraão Lucas Ferreira Guimarães (CIESA)
Prof.ª Dr.ª Andreia Antunes da Luz (UniCesumar)
Prof.° Dr. Clécio Danilo Dias da Silva (UFRGS)
Prof.ª Ma. Denise Pereira (FASU)
Prof.° Dr. Diogo Luiz Cordeiro Rodrigues (UFPR)
Prof.° Me. Ednan Galvão Santos (IF Baiano)
Prof.ª Dr.ª Eliana Leal Ferreira Hellvig (UFPR)
Prof.° Dr. Fabio José Antonio da Silva (HONPAR)
Prof.ª Ma. Jaqueline Fonseca Rodrigues (FASF)
Prof.ª Dr.ª Karen Fernanda Bortoloti (UFPR)
Prof.ª Dr.ª Leozenir Mendes Betim (FASF)
Prof.ª Dr.ª Lucimara Glap (FCSA)
Prof.ª Dr.ª Maria Auxiliadora de Souza Ruiz (UNIDA)
Prof.° Dr. Milson dos Santos Barbosa (UniOPET)
Prof.ª Dr.ª Pauline Balabuch (FASF)
Prof.ª Dr.ª Rosângela de França Bail (CESCAGE)
Prof.° Dr. Rudy de Barros Ahrens (FASF)
Prof.° Dr. Saulo Cerqueira de Aguiar Soares (UFPI)

Prof.ª Dr.ª Silvia Aparecida Medeiros Rodrigues (FASF)
Prof.ª Dr.ª Sueli de Fátima de Oliveira Miranda Santos (UTFPR)
Prof.ª Dr.ª Tássia Patricia Silva do Nascimento (UEA)
Prof.ª Dr.ª Thaisa Rodrigues (IFSC)

© 2025 - AYA Editora - O conteúdo deste livro foi enviado pelos autores para publicação em acesso aberto, sob os termos e condições da Licença de Atribuição Creative Commons 4.0 Internacional **(CC BY 4.0)**. Este livro, incluindo todas as ilustrações, informações e opiniões nele contidas, é resultado da criação intelectual exclusiva dos autores, que detêm total responsabilidade pelo conteúdo apresentado.

As informações e interpretações aqui expressas refletem unicamente as perspectivas e visões pessoais dos autores e não representam, necessariamente, a opinião ou posição da editora. A função da editora foi estritamente técnica, limitando-se aos serviços de diagramação e registro da obra, sem qualquer interferência ou influência sobre o conteúdo ou opiniões apresentadas. Quaisquer questionamentos, interpretações ou inferências decorrentes do conteúdo deste livro devem ser direcionados exclusivamente aos autores.

A447 Almeida, Josimar Ribeiro de

Instrumentação em ciência forense [recurso eletrônico]. / Josimar Ribeiro de Almeida...[et al.] -- Ponta Grossa: Aya, 2025. 307 p.

Inclui biografia
Inclui índice
Formato: PDF
Requisitos de sistema: Adobe Acrobat Reader
Modo de acesso: World Wide Web
ISBN: 978-65-5379-810-6
DOI: 10.47573/aya.5379.1.391

1. Criminalística. 2. Genética forense. 3. Investigação criminal. 4. Instrumentos e aparelhos cirúrgicos. I. Souza, Camilo Pinto de. II. Vitorio, Cleber Vinícius Akita. III. Santos, Felipe Affonso Dantas dos. IV. Almeida, João Paulo Fernandes de. V. Barbosa, Oscar Rocha. VI. Pereira, Raphael do Couto. VII. Antunes, Reynaldo Galvão Antunes. VIII. Cunha, Tatiana Santos da. IX. Gurova, Tetyana. X. Título

CDD: 614.1

Ficha catalográfica elaborada pela bibliotecária Bruna Cristina Bonini - CRB 9/1347

International Scientific Journals Publicações de Periódicos e Editora LTDA
AYA Editora©
CNPJ: 36.140.631/0001-53
Fone: +55 42 3086-3131
WhatsApp: +55 42 99906-0630
E-mail: contato@ayaeditora.com.br
Site: https://ayaeditora.com.br
Endereço: Rua João Rabello Coutinho, 557
Ponta Grossa - Paraná - Brasil
84.071-150

SUMÁRIO

APRESENTAÇÃO 9
MÉTODOS QUÍMICOS 10
Técnicas de Análise *10*
Cromatografia *51*
Gravimetria *75*
Fracionamento de Soluções *83*
Análise Titrimétrica *90*
Métodos Eletroquímicos *96*
Eletroforese *108*
Métodos ópticos *111*
Métodos Instrumentais *175*
MÉTODOS DE GEOCIÊNCIAS 190
Métodos Geográficos *190*
Métodos Cartográficos *201*
Métodos Geofísicos *207*
Climatologia *232*
REFERÊNCIAS 263
BIBLIOGRAFIA COMPLEMENTAR 269
SOBRE OS AUTORES 294
ÍNDICE REMISSIVO 300

APRESENTAÇÃO

Este livro reúne conhecimentos fundamentais e aplicados sobre métodos analíticos amplamente utilizados nas engenharias, com foco em técnicas químicas e de geociências. Organizado por pesquisadores experientes, o volume busca oferecer ao leitor uma base sólida para compreender, selecionar e aplicar diferentes métodos de análise em contextos variados, tanto laboratoriais quanto de campo.

A primeira parte aborda métodos químicos, explorando desde técnicas clássicas, como titulações e gravimetria, até abordagens instrumentais mais modernas, envolvendo espectroscopia, eletroquímica e cromatografia. São apresentados critérios para a escolha do método mais adequado conforme as características da amostra, o tempo disponível, o custo e a precisão necessária.

Na sequência, são discutidos métodos voltados às geociências, contemplando procedimentos cartográficos, geofísicos e climatológicos. Essas técnicas complementam a análise química ao possibilitar a interpretação de dados espaciais, ambientais e estruturais, o que amplia as possibilidades de aplicação nas engenharias.

Além da análise em si, o livro dedica atenção à amostragem, à separação de interferentes e à avaliação da precisão dos resultados, reconhecendo a importância de cada etapa para a confiabilidade do processo analítico. A apresentação de fundamentos teóricos ao lado de orientações práticas visa facilitar a compreensão e o uso das técnicas.

Esta obra é, portanto, um material de apoio para estudantes, pesquisadores e profissionais que atuam com caracterização de materiais, controle de qualidade, avaliação ambiental e desenvolvimento tecnológico. Mais do que um manual técnico, oferece uma visão integrada dos métodos de análise utilizados nas ciências aplicadas.

Boa leitura!

MÉTODOS QUÍMICOS

Técnicas de Análise

Dispondo-se de uma amostra apropriada, é necessário dedicar atenção à técnica, ou às técnicas, mais convenientes de serem empregadas para as determinações requeridas. Uma das decisões principais, a ser tomada pelo analista, é a da escolha do procedimento mais eficiente de uma dada análise; para chegar à decisão correta, o analista deve ter familiaridade com os detalhes práticos das diversas técnicas e com os princípios teóricos sobre os quais se baseiam: deve também ter o conhecimento das condições em que cada método é confiável e a consciência das interferências possíveis que podem ocorrer, e ser capaz de imaginar caminhos para evitar estes problemas. O analista também terá atenção às questões relativas à exatidão e à precisão esperável dos métodos dados e, além disso, não deve desprezar fatores como tempo e custo. O método mais exato para certa determinação pode ser muito demorado ou envolver o uso de reagentes caros. Por tal motivo, o apropriado é avaliar que exatidão se faz necessária.

Em muitos casos, é possível escolher um método que, embora menos exato, proporcione, num tempo razoável, resultados satisfatórios.

Fatores importantes que devem ser levados em consideração quando se escolhe um método de análise apropriado são: (a) a natureza da informação que se busca, (b) a quantidade de amostra disponível e a proporção do constituinte que será determinado e (c) o objetivo a que os resultados irão atender.

Com relação à quantidade de amostra, os métodos analíticos são frequentemente classificados como:

- Macro: Análises de quantidades de amostra superiores a 0,1g.
- Meso: Análises que operam com quantidades de amostra que vão de 10-2g até l0-1g.
- Micro: Análises com quantidades de amostra compreendidas no intervalo de 10-3g a 10-2g.

- Submicro: Análises de amostras, cujas quantidades vão de 10-4g a 10-3g.
- Ultramicro: Análises de quantidades de amostra inferiores a 10-4g.

Um constituinte principal é o que responde por 1 a 100% da amostra que se investiga; um microconstituinte está presente no intervalo de 0,01 a 1%; um constituinte-traço está presente em concentração menor que 0,01%. Com o desenvolvimento de técnicas analíticas cada vez mais requintadas, tornou-se possível determinar substâncias presentes em quantidades muito menores que as do nível de 0,01% dos constituintes-traço. Por isso, é necessário estabelecer as seguintes subdivisões: o traço corresponde a 102 - 104mg por grama, ou 102 - 104ppm (ppm - partes por milhão); o microtraço, a 102 - 10-1pg por grama (10-4 - 10-7 ppm); e o nanotraço, a 102 - 10-1fg por grama (10-7 - 10-10 ppm).

Quando a massa de uma amostra é pequena (0,1 - 1,0 mg), a determinação de um componente-traço no nível de 0,01% é denominada análise de subtraço. Se o componente traço estiver no nível de microtraço, a análise é denominada de submicrotraço. Com uma amostra ainda menor (não maior que 0,1mg), a determinação de um componente no nível de traço é denominada análise de ultratraço, enquanto a de um componente no nível de microtraço é a análise de ultramicrotraço.

O objetivo a que visam os resultados analíticos podem estar relacionados com o controle de um processo e com o controle de qualidade. Nestas circunstâncias, o objetivo é o de verificar se as matérias-primas e os produtos acabados estão de acordo com as especificações, (controle de qualidade) e também pode estar relacionado com o controle dos diversos estágios do processo de transformação (controle de processo). Nestes casos, os métodos de determinação a serem adotados devem ser rápidos e adaptáveis com facilidade a trabalhos de rotina - nesta área, os métodos instrumentais preenchem importante papel e, em alguns casos, podem levar à automação. Por outro lado, o problema pode ser de tal espécie que exija investigação detalhada e constituir então um tópico com a natureza de uma pesquisa.

As principais técnicas empregadas na análise quantitativa estão baseadas: (1) no desempenho quantitativo de reações químicas apropriadas,

seja pela medição de reagente necessário para completar a reação, seja pela determinação da quantidade de produto obtido da reação; (2) em medições elétricas apropriadas; (3) na medição de certas propriedades ópticas.

Em alguns casos é possível usar uma combinação de medições ópticas ou elétricas e uma reação química quantitativa (por exemplo, titulação amperométrica).

A efetivação quantitativa de reações químicas é a base dos métodos tradicionais ou “clássicos” de análise química: gravimetria. titrimetria e volumetria. Na análise gravimétrica a substância que está sendo determinada é convertida num precipitado insolúvel que é recolhido e pesado; ou, no caso especial da eletrogravimetria, efetua-se uma eletrólise e pesa se o material depositado em um dos eletrodos.

Na análise titrimétrica (muitas vezes denominada, análise volumétrica), a substância a ser determinada reage com um reagente apropriado, adicionado na forma de uma solução padrão, e mede-se o volume de solução necessário para completar a reação. Os tipos de reação comumente usados na titrimetria são: (a) reações de neutralização (ácido-base); (b) reações formadoras de complexos; (c) reações de precipitação; (d) reações de oxirredução.

A volumetria refere-se à medição do volume de um gás desprendido ou absorvido numa reação química. Os métodos elétricos de análise (exclusive a eletrogravimetria que se mencionou), envolvem a medição de corrente, de voltagem (tensão), ou de resistência, em função da concentração de uma certa espécie em solução. As técnicas que podem ser incluídas nesta categoria geral são: voltametria (medida da corrente num microeletrodo que opera numa voltagem determinada); coulometria (medida da corrente e do tempo necessários para completar-se uma reação eletroquímca ou para gerar-se suficiente material a fim de reagir completamente com um reagente especificado); potenciometria (medida do potencial de um eletrodo em equilíbrio com um íon a ser determinado); condutimetria (medida da condutividade elétrica de uma solução).

Os métodos ópticos de análise dependem da medição da quantidade de energia radiante de um certo comprimento de onda que é absorvida pela amostra, ou da emissão de energia radiante e da medição da quantidade de energia emitida com um certo comprimento de onda. Dentre os métodos

de absorção, por exemplo, os mais usuais são: (a) espectrometria no visível (colorimetria), espectrometria no ultravioleta e espectrometria no infravermelho.

A espectroscopia de absorção atômica envolve a atomização da amostra, muitas vezes pela pulverização de uma solução da amostra numa chama, seguida pela investigação da absorção da radiação emitida por uma lâmpada elétrica que irradia o espectro do elemento a ser determinado.

Pode-se também mencionar neste ponto, embora não sejam métodos de absorção no sentido em que o conceito é usualmente empregado, os métodos turbidimétrico e nefelométrico, que envolvem a quantidade de luz absorvida ou espalhada por uma suspensão.

Os métodos de emissão envolvem o tratamento da amostra pelo calor ou pela eletricidade, de modo que os átomos são promovidos a estados excitados que proporcionam a emissão de energia; mede-se a intensidade desta energia emitida. As técnicas usuais da excitação são:

- Espectroscopia de emissão, na qual a amostra é sujeita a um arco elétrico, ou a uma centelha num plasma, e examina-se a luz emitida (que pode chegar à região ultravioleta);
- Fotometria de chama, na qual uma solução da amostra é injetada numa chama;
- Fluorimetria, em que uma substância conveniente em solução (comumente um complexo de reagente fluorescente com um metal) é excitada pela irradiação com luz visível ou ultravioleta.

A cromatografia, por ser um processo de separação, é uma técnica precursora de grande importância para análises espectroscópicas qualitativas sendo, também, amplamente utilizada para fazer determinações quantitativas. Dentre as técnicas de cromatografia, as mais usuais são a cromatografia gasosa (CG) e a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE ou, em inglês, HPLC - *High Pressure Liquid Chromatography*).

Os métodos que dependem da medição de propriedades elétricas e os que estão baseados na determinação da absorção de radiação ou na medida da intensidade de radiação emitida exigem o emprego de outro instrumento,

como por exemplo, um polarógrafo ou um espectrofotômetro, por isso, não denominados “métodos instrumentais”. Os métodos instrumentais são usualmente muito mais rápidos que os procedimentos puramente químicos, são normalmente utilizáveis em concentrações muito mais baixas que as acessíveis às determinações dos métodos clássicos e encontram ampla aplicação na indústria. De modo geral, utiliza-se um microcomputador como interface do instrumento, de modo a se ter o registro automático de curvas de absorção, de polarogramas, de curvas de titulação etc.; com a incorporação de servomecanismos, todo o processo analítico, em circunstâncias apropriadas pode ser completamente automatizado.

Apesar das vantagens diversificadas dos métodos instrumentais, a sua generalizada adoção não tornou obsoletos os métodos clássicos; três fatores principais influenciam a situação:

- A aparelhagem necessária para os procedimentos clássicos é barata e encontra-se com facilidade em todos os laboratórios; muitos instrumentos, no entanto são caros e a sua adoção só se justifica quando são muitas as amostras a analisar, ou quando se trata da determinação de substâncias em quantidades diminutas (análise de traços, subtraços ou ultratraços).

- Nos métodos instrumentais é necessário efetuar uma operação de calibração, em que se usa amostra do material com a composição conhecida como a substância de referência.

- Enquanto um método instrumental é o ideal para a execução de um grande número de determinações de rotina, no caso de uma análise episódica, fora da rotina, é muitas vezes mais simples usar um método clássico do que ter o trabalho de preparar os padrões indispensáveis e calibrar o instrumento.

Como é evidente, os métodos instrumentais e clássicos devem ser considerados como mutuamente suplementares. Além dos métodos principais de análise resumidos anteriormente, existem também algumas técnicas especializadas que são aplicáveis em circunstâncias especiais. Entre elas os métodos de raios X, os métodos baseados na medição de radioatividade, a espectrometria de massa, os chamados métodos cinéticos e os métodos térmicos.

Raios X

Quando elétrons de alta energia colidem com um alvo sólido (que pode ser o material a investigar), produzem-se raios X. Estes raios são denominados raios X primários e são emitidos em virtude de o feixe de elétrons deslocar um elétron de uma camada eletrônica interna de um átomo do alvo e de o elétron perdido ser substituído por outro proveniente de uma camada externa; neste processo, há emissão de energia na forma de raios X. Na emissão de raios X assim formados, é possível identificar alguns picos de emissão que são característicos dos elementos presentes no alvo. Os comprimentos de onda dos picos podem ser relacionados com o número atômico dos elementos que os emitem e desta maneira se tem um meio de identificar os elementos contidos na amostra-alvo. Além disto, em condições controladas, a intensidade dos picos pode ser usada para determinar as quantidades dos diversos elementos presentes. Esta é a base da análise com microssonda eletrônica, na qual se escolhe para o exame uma pequena área da amostra. Este método tem aplicações importantes na pesquisa metalúrgica, no exame de amostras geológicas e na determinação de elementos metálicos em materiais biológicos.

Quando um feixe de raios X primários, de pequeno comprimento de onda, atinge um alvo sólido, o material do alvo, mediante um mecanismo semelhante ao que foi descrito acima, emitirá raios X com os comprimentos de onda característicos dos átomos envolvidos; a emissão resultante é denominada a radiação secundária ou radiação de fluorescência. A área da amostra pode ser grande e os resultados quantitativos que se obtêm pelo exame das alturas dos picos da radiação de fluorescência podem ser tomados como indicativos da composição da amostra. A análise de fluorescência de raios X está em rápido processo de desenvolvimento e encontra aplicações nos laboratórios metalúrgicos, no processamento de minérios metálicos e na indústria de cimento.

Um material cristalino difratará um feixe de raios X, e a difratometria de raios X por amostras pulverulentas pode ser usada para identificar os componentes de misturas. Estes procedimentos com raios X são exemplos de métodos de análise não-destrutivos.

Radioatividade

Os métodos baseados na medição da radioatividade enquadram-se no domínio da radioquímica e podem envolver a determinação da intensidade da radiação de material naturalmente radioativo; ou a medida da radioatividade provocada pela exposição da amostra a uma fonte de nêutrons (análise de ativação); ou então a aplicação do que se conhece sob o título de técnica de diluição isotópica.

Aplicações típicas destes métodos são as determinações de elementos-traço (a) na investigação de problemas de poluição; (b) no exame de espécimes geológicos; (c) no controle de qualidade na fabricação de semicondutores.

Espectrometria de Massa

Nesta técnica, o material a ser analisado é introduzido em um sistema de alto vácuo, passando por uma fonte de íons. Na fonte de íons, muitas moléculas sofrem fragmentação e formam íons de tamanhos e cargas diferentes. Em seguida, estes íons podem ser identificados mediante a aceleração num campo elétrico, seguida pela deflexão num campo magnético, onde a velocidade com que os íons percorrem a trajetória é determinada pela razão entre a massa e a carga (m/z). Através do sistema de detecção e registro; cada espécie de íon provoca um pico no espectro de massa resultante ao fim da análise.

A espectrometria de massa pode ser usada na análise de gases, na análise de produtos de petróleo e no exame de impurezas de semicondutores. É também um instrumento muito útil para estabelecer-se a estrutura de compostos orgânicos.

Métodos Cinéticos

Estes métodos de análise quantitativa estão baseados no fato de a velocidade de uma dada reação química poder ser, frequentemente, aumentada pela adição de pequena quantidade de catalisador e, dentro de certos limites, de a velocidade da reação catalisada ser governada pela quantidade de catalisador presente. Preparando-se uma curva de calibração que mostre a variação da velocidade de reação com a quantidade de catalisador usada, a medição da velocidade de reação possibilitará, nas

circunstâncias padronizadas, determinar a quantidade de catalisador presente. Isto proporciona um método sensível para determinaremse quantidades da substância apropriada nos domínios do submicrograma.

O método também pode ser adaptado para determinar a quantidade de uma substância numa solução mediante a adição de um catalisador que a destruirá completamente e a medição simultânea da variação de uma propriedade, por exemplo, da absorvância da solução no visível ou no ultravioleta. Estes procedimentos são adotados na análise química clínica.

Métodos Ópticos

Os que se aplicam particularmente a compostos orgânicos são:

- O uso de refratômetro para medirem-se os índices de refração de líquidos. Isto proporciona, muitas vezes, meios de identificar-se um composto puro e pode também ser usado (mediante uma curva de calibração) na análise da mistura de dois líquidos.

- Medição da rotação óptica de um composto opticamente ativo. As medições polarimétricas também podem ser usadas como método de identificação de substâncias puras e podem ser também empregadas com finalidades quantitativas.

Métodos Térmicos

As variações de peso, ou as variações de energia, registradas em função da temperatura (ou do tempo) podem proporcionar dados analíticos valiosos. Por exemplo, podem-se estabelecer as condições sob as quais um precipitado obtido numa determinação gravimétrica pode ser seco com segurança. As técnicas mais comuns incluem o registro, em função da temperatura ou do tempo, (a) da variação de massa (termogravimetria, TG); (b) da diferença de temperatura entre a amostra analisada e um material de referência inerte (análise térmica diferencial, ATD; sigla em inglês, DTA); (c) da energia necessária para estabelecer uma diferença nula de temperatura entre a amostra ensaiada e um material de referência (calorimetria de varredura diferencial; sigla em inglês, DSC).

Fatores que afetam a escolha dos métodos analíticos

Suponhamos que se solicite a um químico analítico, planejar um procedimento para a determinação quantitativa da substância X. Aqui vai uma lista das perguntas que se deve formular antes de empreender a incumbência:

- Que intervalo de valores se pode esperar?
- Qual é a matriz ou o material em maior quantidade, onde se encontra a substância procurada?
- Que impurezas estão presentes e, aproximadamente, em que concentração?
- Que grau de precisão é exigido?
- Que grau de exatidão é exigido?
- Quais padrões de referências estão disponíveis?
- A análise deve ser feita no laboratório, no local de fabricação ou no campo?
- Que fontes de energia e outras facilidades se podem usar?
- Espera-se analisar quantas amostras por dia?
- É essencial obter uma resposta rápida? Se for, com que rapidez?
- Em que forma física se deseja a resposta (registro automático, fita impressa ou perfurada, relatório escrito, telefônico, etc.)?
- Se for necessário treinamento especial do pessoal, pode-se consegui-lo?

Pode acontecer que seja necessário um compromisso; por exemplo, alta precisão não é compatível com velocidade. Em vários casos, a preferência pessoal pode ser um fator decisivo. Assim, pode-se fazer com que os métodos colorimétricos e polarográficos forneçam quase a mesma exatidão com amostras de diluição semelhante; o tempo consumido nos dois

procedimentos é comparável e mesmo o custo do aparelho é mais ou menos o mesmo. O analista tem, pois, liberdade de escolha do método que lhe seja mais familiar. Muitos métodos de análises, geralmente aplicáveis, estão catalogados na Tabela 1.1 com comentários destinados a auxiliar na escolha de um procedimento para vários tipos de amostras.

As técnicas têm diferentes graus de complicação, de sensibilidade, de seletividade, de custo e também de tempo, e é importante tarefa do analista a escolha do melhor procedimento para efetivar uma certa determinação. Para isto, será necessária a cuidadosa consideração dos seguintes critérios:

(a) O tipo de análise que se quer - elementar ou molecular, rotineira ou episódica.

(b) Os problemas decorrentes da natureza do material investigado, por exemplo. Substâncias radioativas, substâncias corrosivas, substâncias afetadas pela água.

(c) A possível interferência de componentes do material diferentes daqueles que têm interesse.

(d) O domínio de concentração que precisa ser investigado.

(e) A exatidão exigida.

(f) As facilidades disponíveis; este critério refere-se particularmente ao tipo de equipamento à mão.

(g) O tempo necessário para completar a análise; este critério será especialmente relevante quando se precisa com rapidez de resultados analíticos a fim de controlar um processo de fabricação. O que pode significar ser a exatidão uma consideração de caráter secundário e não primário, ou então que talvez seja preciso o uso de instrumentação cara.

(h) O número de análises de mesmo tipo que devem ser efetuadas; em outras palavras, o analista fará um número limitado de determinações ou a situação exigirá análises frequentes e repetitivas.

(i) A natureza da amostra a espécie de informação que se procura, ou a grandeza da amostra disponível sugerem a adoção de métodos

de análise não destrutivos, em contraposição aos métodos destrutivos mais comumente adotados que envolvem a dissolução da amostra (possivelmente num ácido) antes da aplicação das técnicas analíticas normais.

Tabela 1.1 - Aplicabilidade comparativa de vários procedimentos analíticos.

Tipo de amostra	Procedimento	Aplicação
1. Ligas, minérios	a. Espectrografia	Geral; rápida
	b. Eletrodeposição	Geral; mais lenta; aparelhos baratos
	c. Colorimetria	Mais específica; especialmente para constituintes menores
	d. Ativação	Específica; menos conveniente a não ser em casos especiais
	e. Absorção de raios-X	Quando o elemento procurado e as impurezas variam muito em massa atômica
	f. Fluorescência por raios-X	Geral; rápida
2. Traços de íons metálicos	a. Colorimetria Para compostos voláteis simples	São de sensibilidade e precisão comparáveis; altamente específicos
	b. Nefelometria	
	c. Fluorimetria	
	d. Polarografia	
	e. Análises de desgaste	Específica e altamente sensíveis
3. Misturas gasosas	a. Cromatografia gasosa	Geral; alguma especificidade
	b. Gravimétrica	Especialmente para dióxido de carbono ou água
	c. Volumétrica	Misturas; para determinar vários constituintes
	d. Manométricos	Libertação ou absorção; amostra pequenas
	e. Absorção no infravermelho	Ensaios de rotina para um único componente
	f. Espectro de massa	Geral; aparelho caro

Tipo de amostra	Procedimento	Aplicação
4. Misturas (não é necessária separação completa)	a. Espectro infravermelho	Especialmente para compostos orgânicos
	b. Espectro Raman	
	c. Difração de raios-X	Sólidos cristalinos
	d. Diluição isotópica	Análise para um único componente
	e. Espectro de massa	Para compostos voláteis simples
	f. RMN	Para líquidos
5. Misturas (procedimentos de separação)	a. Troca iônica	Para substâncias iônicas
	b. Distribuição em contracorrente	Deve ser parcialmente solúvel em cada um dos dois líquidos imiscíveis
	c. Cromatografia de partição	
	d. Cromatografia de adsorção	Principalmente para compostos orgânicos
	e. Eletrodeposição	Para cátions metálicos

Fonte: os próprios autores.

Na tabela 1.2, apresenta-se informação relevante sobre a escolha dos métodos apropriados, divididos em três seções: os métodos; alguns métodos instrumentais; alguns métodos “não-destrutivos”.

Qualquer que seja o método que se escolha para uma dada determinação, ele deve ser, no caso ideal, um método específico, isto é, capaz de medir com exatidão a quantidade de substância analisada, quaisquer que sejam as outras substâncias que possam estar presentes.

Na prática, poucos procedimentos analíticos atingem este ideal, mas muitos métodos são seletivos, ou seja, podem ser usados para determinar qualquer íon de um pequeno grupo na presença de certos íons especificados. Em muitas circunstâncias consegue-se a seletividade desejada mediante a execução do procedimento em condições cuidadosamente controladas, especialmente no que se refere ao pH da solução.

Frequentemente, no entanto, existem substâncias que, estando presentes, impedem a medição direta da quantidade de certo íon; estas substâncias são conhecidas como interferentes, e a escolha dos métodos de separação das interferências de uma substância a ser determinada é tão importante quanto a escolha do método de determinação.

Procedimentos de separação

Os procedimentos de separação típicos são:

(a) Precipitação seletiva. A adição dos reagentes apropriados pode converter os íons interferentes em precipitados que podem ser filtrados: além disso, pode ser necessário cuidadoso controle do pH a fim de se conseguir uma separação nítida. Deve-se ter presente que os precipitados tendem a adsorver substâncias da solução e é preciso ter o cuidado para que a perda, através deste mecanismo, da substância a ser determinada seja tão pequena quanto possível.

(b) Mascaramento. Junta-se à solução um agente complexante e se os complexos formados forem suficientemente estáveis não haverá reação com os reagentes adicionados na operação subsequente; isto pode ocorrer num procedimento titrimétrico ou num método de precipitação gravimétrica.

(c) Oxidação seletiva (redução seletiva). A amostra é tratada por um agente oxidante, ou redutor, seletivo que reagirá com alguns dos íons presentes – a modificação provocada no estado de oxidação facilitará, muitas vezes, a separação. Por exemplo, para precipitar o ferro como hidróxido, a solução é sempre oxidada de modo que se precipite o hidróxido de ferro (III); este hidróxido precipita num pH mais baixo que o hidróxido de ferro (II), que pode ser contaminado pelos hidróxidos de muitos metais bivalentes.

(d) Extração por solvente. Quando os íons metálicos são convertidos em compostos quelados, mediante o tratamento com reagentes orgânicos apropriados, os complexos resultantes são solúveis em solventes orgânicos e podem assim ser extraídos das soluções aquosas. Muitos complexos de associação iônica, que contêm íons volumosos de caráter principalmente orgânico (por exemplo, o íon tetrafenilarsônio (C6H5)4As+), são solúveis em solventes orgânicos e podem ser utilizados para extrair, da solução aquosa, os íons metálicos apropriados. Este tratamento pode ser usado para isolar o íon a ser determinado ou, então, para remover as substâncias interferentes.

(e) Troca iônica. Os materiais de troca iônica são substâncias insolúveis que contêm íons capazes de substituição pelos íons de uma solução que contém eletrólitos. Em muitas análises que envolvem a determinação de metais, o íon fosfato é um interferente; em soluções que não sejam ácidas, os fosfatos da maioria dos metais são precipitados. No entanto, se a solução percolar uma coluna de resina trocadora aniônica, na forma cloreto, os íons fosfato serão substituídos por íons cloreto. Analogamente, a determinação dos fosfatos é difícil na presença de diversos íons metálicos; se a solução passar por uma coluna de resina trocadora catiônica, na forma protonada, os cátions interferentes serão substituídos por íons hidrogênio.

(f) Cromatografia. O termo cromatografia aplica-se a técnica de separação em que os componentes de uma amostra (fase móvel) atravessam uma coluna com diferentes velocidades. A coluna, que constitui a fase estacionária do sistema, está preenchida por um sólido apropriado que varia de acordo com as propriedades químicas da amostra; usam-se para este fim diversos materiais como o pó de celulose, a sílica gel e a alumina. Introduzindo-se a solução de ensaio no topo da coluna, provoca-se o escoamento lento de um solvente apropriado (a fase móvel) coluna abaixo. Na cromatografia de adsorção os solutos são adsorvidos pelo material do recheio da coluna e depois são eluídos pela fase móvel; os componentes que forem adsorvidos com maior dificuldade são eluídos em primeiro lugar e os componentes mais facilmente adsorvidos são eluídos mais lentamente, efetivando-se assim a separação. Na cromatografia de partição, os solutos repartem-se entre a fase móvel e uma película líquida (comumente de água) firmemente absorvida na superfície da fase estacionária. Um exemplo típico é o da separação entre o cobalto e o níquel numa solução concentrada de ácido clorídrico; a fase estacionária é a celulose em pó, a fase móvel é a acetona com ácido clorídrico.

O cobalto é eluído enquanto o níquel permanece na coluna. Se forem escolhidos compostos com volatilidade adequada, pode-se efetuar uma cromatografia em fase gasosa na qual a fase móvel é uma corrente de gás, como o nitrogênio, por exemplo. No caso de líquidos é possível, muitas vezes, dispensar a coluna e usar o adsorvente espalhado numa camada fina sobre uma placa de vidro (cromatografia em camada fina), e em alguns casos pode ser usada uma folha de papel de filtro sem qualquer adição de adsorvente (cromatografia em papel). Estas técnicas são especialmente úteis para operar

pequenas quantidades de material. São de particular interesse, no campo da cromatografia, os desenvolvimentos associados com a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) e com a cromatografia iônica.

Tabela 1.2 - Resumo de alguns métodos analíticos quantitativos comuns.

Métodos	Velocidade	Custo Relativo	Domínio de Concentração (pC)*	Exatidão
Gravimetria	L	B	1-2	E
Titrimetria	M	B	1-4	E
Coulometria	L-M	S-M	1-4	E
Voltametria	M	M	3-10	M
Potenciometria	M-R	S-M	1-7	M
Espectrofotometria	M-R	S-M	3-6	M
Espectrometria atômica	R	M-E	3-9	M
Espectrometria de emissão (plasma)	R	E	5-9	M
Cromatografia (CLG; CLAE)	R	M-E	3-9	M
Ativação por nêutrons	L	E	+(a)	M
Fluorescência de raios X	R	E	+(b)	E

**pC = log10 , (1/concentração), onde a concentração está em moles por litro.*
O domínio de concentração é pouco significativo. Os valores de detecção são (a) 10-5 -10-12 'g; (b) 10-1 – 10-6 g.
Abreviações: R. rápido; E, elevado; B, baixo; M, moderado; L, lento.

Trabalho das Interferências

Uma vez escolhido o melhor método de tratar com as interferências, e escolhido o método de determinação mais apropriado, a análise deve ser realizada em duplicata ou preferivelmente em triplicata. No caso de determinações clássicas simples, os resultados experimentais devem ser anotados num registro de análise. No entanto, de modo geral, os equipamentos, nos métodos instrumentais de análise, são acoplados a computadores e os resultados analíticos podem ser expostos numa unidade visual, enquanto uma impressora proporciona o registro dos dados pertinentes que pode ser usado como documento permanente.

Um cálculo simples converterá, então, os dados experimentais na informação que se procura; usualmente esta é a percentagem do componente

relevante presente na amostra analítica. Os resultados que se obtêm terão um certo grau de incerteza, como qualquer outra medida física, e é preciso estabelecer a extensão desta incerteza a fim de se apresentarem resultados significativos da análise.

Por isso é necessário estabelecer a precisão dos resultados, o que significa o grau da reprodução dos valores. Exprime-se esta precisão, comumente, em termos da diferença numérica entre um dado valor experimental e o valor médio de todos os resultados experimentais. A amplitude de um conjunto de resultados é a diferença numérica entre o resultado mais alto e o mais baixo. Este número é também significante da precisão das medidas. As medidas de precisão mais importantes, no entanto, são o desvio padrão e a variância. A diferença entre o resultado analítico mais provável e o verdadeiro valor associado à amostra representa o erro da análise, fornecendo um indicação da exatidão da análise.

- SENSIBILIDADE

Pode-se definir a sensibilidade S como a razão da variação da resposta R em relação à quantidade C (isto é, a concentração) medida:

$$S = \frac{dR}{dC} \quad \text{ou} \quad \frac{\Delta R}{\Delta C} \qquad \text{(Equação 1.1)}$$

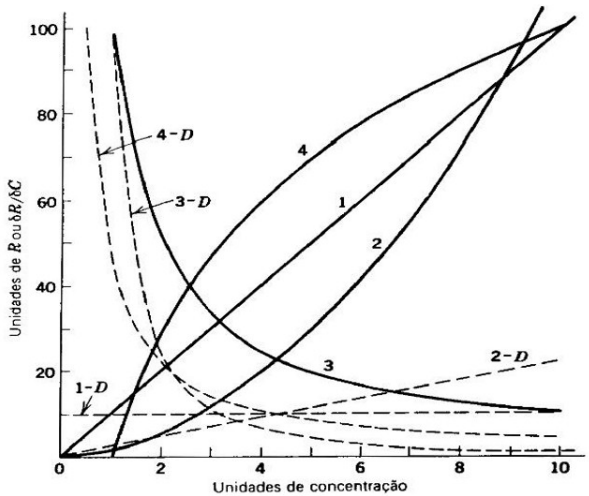
Será instrutivo considerar algumas funções da forma R = *f(C)*, que relacionam a resposta do instrumento a um termo de concentração, o qual pode descrever o comportamento de alguns sistemas analíticos. Na figura 1.1, colocam-se em um gráfico as curvas para quatro dessas funções: 1) linear $R = k_1C$; 2) Lei Quadrática ou série de potência $R = K'_2C^2 + k_2C$; 3) recíproca $R = k_3/C$; e 4) logarítmica $R = k_4 \log C$. Também se coloca no gráfico a derivada $\partial R/\partial C$ para cada uma delas. É evidente pela figura que as funções recíprocas e logarítmicas dão curvas bem íngremes, portanto, grande sensibilidade em baixas concentrações, enquanto que a função quadrática fornece maior sensibilidade em concentrações mais elevadas. Para a função linear, como se espera, a sensibilidade, como se definiu acima, é constante em toda a escala.

Na figura 1.1, escrevem-se as inclinações como derivadas parciais para frisar o fato de haver provavelmente outras variáveis que afetarão a sensibilidade. Um exemplo é a análise espectrofotométrica, onde se pode variar a sensibilidade pela mudança do comprimento de onda. A curva-

resposta será da mesma forma, mas a escala horizontal será comprimida ou expandida.

É difícil generalizar sobre as sensibilidades relativas de vários métodos, pois, em várias circunstâncias, a sensibilidade é bem diferente ao passar de um elemento ou tipo de composto para outro, comparação das sensibilidades de nove métodos analíticos como aplicados a todos os elementos para os quais se dispunham de valores. Os métodos compreendidos são espectrofotometria de absorção, fluorescência ultravioleta-visível, absorção atômica, espectrofotometria de chama, ativação por nêutrons, espectroscopia de massa com fonte de faísca e espectrografia de emissão com um arco de corrente contínua, com uma faísca de cobre e uma de grafita. A partir dessa compilação, encontra-se, por exemplo, que se pode detectar o elemento európio em uma quantidade da ordem de 0,5pg (pg = picograma = 10-12g) por ativação por nêutron, mas apenas 1ng (ng = nanograma = 10-9g) por emissão de chama, 100ng por absorção atômica, etc. Por outro lado, o ferro é determinável apenas até 5mg por ativação e 3ng por emissão de chama.

Figura 1.1 - Várias funções de concentração e suas derivadas. *Despreza-se o sinal negativo no traçar o gráfico.

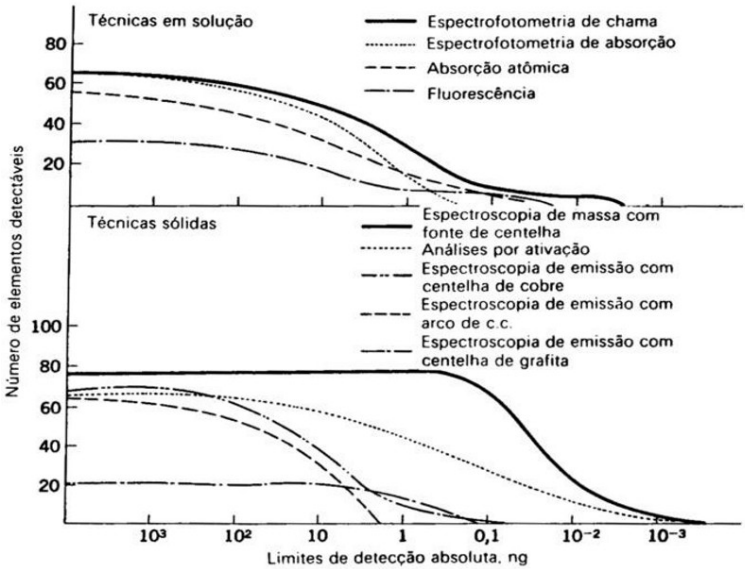


1) $R = k_1 C$	(1-D) $\partial R/\partial C = k_1$	$k_1 = 10$
2) $R = k'_2 C^2 + k_2 C$	(2-D) $\partial R/\partial C = 2k'_2 C + k_2$	$k_2 = k'_2 = 1$
3) $R = k_3(1/C)$	(3-D) $\partial R/\partial C = -k_3(1/C^2)$*	$k_3 = 100$
4) $R = k_4 \log C$	(4-D) $\partial R/\partial C = 0{,}435k_4(1/C)$	$k_4 = 100$

A figura 1.2 resume, em forma de diagrama, as concentrações-limites das nove técnicas em relação ao número de elementos detectáveis. Pode-se

definir a concentração mínima limitante *Cm* em termos da relação *sinal-ruído S/N*, onde *S* é a grandeza do sinal desejado e *N*, o sinal espúrio chamado *ruído*, resultante do erro casual inerente ao sistema.

Figura 1.2 - Limites de detecção absoluta de nove métodos analíticos e numero de elementos detectáveis em cada nível.



O valor requerido de *Cm* é aquela concentração para a qual a razão *S/N* é dada por:

$$\frac{S}{N} = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{n}} \qquad \text{(Equação1.2)}$$

Onde *t* é a estatística *Estudante-t*, que se pode obter em tabelas de manuais, e *n*, o número de pares de leituras feitas (isto é, uma leitura para o branco ou *background* e uma para a amostra). Veja a referência para a derivação e a importância adicional dessa relação.

- PRECISÃO

Mede-se essa quantidade inversamente pelo desvio-padrão relativo s. Quanto menor o valor de s, maior será a precisão. É intimamente ligada a exatidão, que é a proximidade de concordância entre o resultado observado e o valor conhecido ou “verdadeiro”.

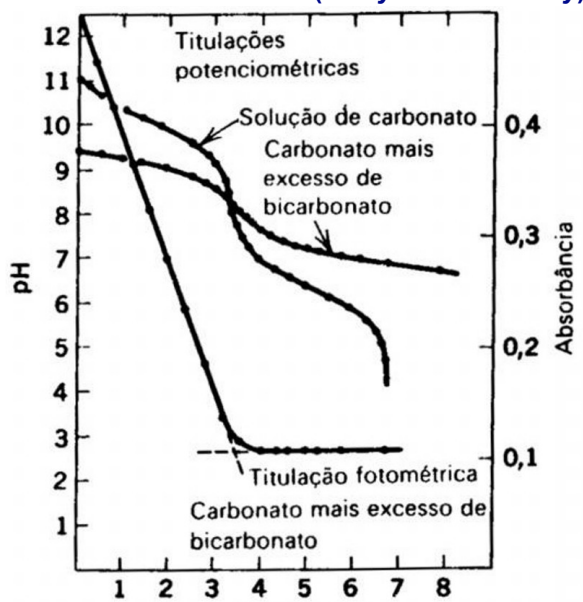
Pode-se melhorar a precisão da medida por repetição com tratamento estatístico adequado dos valores. A titulação é um procedimento que possui

um efeito semelhante. Em uma titulação instrumental, tem-se a oportunidade para (e em várias situações deve-se) fazer uma série inteira de medidas, tanto antes como após o ponto final; desenhando uma curva uniforme através desses pontos, obtém-se quase o mesmo efeito na precisão total que se alcançaria tomando o mesmo número de leituras individuais em uma solução, sem titular.

(Deve-se lembrar, é claro, que a informação obtida com e sem titulação não pode ser, mesmo idealmente, a mesma, mas se pode referir a diferentes estados de equilíbrio).

A precisão conseguida por um método, quando comparada com a obtida por outro, frequentemente é afetada pela forma da curva-resposta, independentemente da capacidade inerente do instrumento de detectar sinais. A figura 1.3, mostra duas curvas de titulação correspondentes à mesma reação, a titulação de carbonato por ácido forte em presença de grande concentração de bicarbonato. A curva potenciométrica é quase inútil, mas a titulação fotométrica (a 235nm, onde o íon-carbonato absorve, mas o bicarbonato não) mostra um excelente ponto final, obtido por extrapolação dos dois segmentos de linha reta.

Figura 1.3 - Titulações potenciométrica e espectrofotométrica de uma solução de carbonato de sódio *3,4 x 10-2 F* contendo bicarbonato de sódio *1 F* (*Analytical Chemistry*).



- COMPARAÇÃO COM PADRÕES

A maioria dos métodos analíticos discutidos envolve a comparação de uma propriedade física da amostra com a correspondente de um padrão ou de uma série de padrões contendo a mesma substância em quantidade conhecida. Pode-se conseguir isso através de uma curva de calibração, que é um gráfico da grandeza da propriedade física em função da concentração do constituinte desejado (ou alguma função simples da concentração, como seu logaritmo ou recíproco). Em alguns casos, a forma da curva é prevista pela teoria (Lei de Beer, Equação de Ilkovic, etc.) e pode ser mais conveniente fazer um cálculo baseado na equação de Nernst do que usar uma curva de calibração. Esse é o caso, por exemplo, da determinação de um cátion por medida do potencial da meia-cela: a equação de Nernst fornecerá diretamente a informação desejada, mas representa realmente a curva que se pode desenhar (diferença de potencial em função do logaritmo da concentração) para a comparação gráfica das amostras desconhecidas com a solução-padrão, da qual se calculou, originalmente, *Eo*.

Outro procedimento geral para comparação entre amostras e padrões é enquadrar a amostra entre dois padrões convenientemente próximos, um pouco abaixo e um pouco acima, em relação à quantidade medida. Isso encontra aplicação especialmente em tubos de Nessler e em outros comparadores ópticos, onde se iguala diretamente a intensidade das cores com o olho humano.

Em todas as comparações é altamente desejável que os padrões reproduzam o mais possível as amostras desconhecidas. Esse princípio resulta na redução substancial dos erros sistemáticos, que têm o mesmo efeito em todas as soluções. Em alguns casos, pode-se aumentar muito a precisão, pois se pode aplicar a expansão da escala total do instrumento para medir a diferença entre essas duas grandezas próximas, em vez de se medir a distância de cada grandeza a partir do zero. No Capítulo 3, discutiram-se as aplicações desse processo em análises fotométricas, mas o princípio pode ser igualmente valioso em outras áreas.

Estreitamente relacionado é o tipo de aparelho em que se faz a comparação entre o padrão e a amostra diretamente em uma única operação. São exemplos a cela de concentração potenciométrica, o detector de condutividade térmica na cromatografia gasosa e os fotômetros e

espectrofotômetros, que usam um sistema de dois feixes de luz em equilíbrio, passando através das duas amostras.

Deve-se lembrar que a comparação com padrões não pode melhorar a precisão de uma análise, mas pode ter um efeito na exatidão, que nunca pode ser melhor que a dos padrões. A preparação e preservação de padrões para soluções extremamente diluídas (micromolar a nanomolar) podem ser muito difíceis. As paredes de um recipiente de vidro apresentam uma tendência em adsorver o soluto e podem reduzir a concentração significativamente abaixo do valor pretendido. Em casos favoráveis, pode-se contornar isso pela precaução em enxaguar o recipiente com um pouco da solução que se deve guardar.

As extensas séries de amostras-padrão, disponíveis ao custo nominal no *National Bureau of Standards*, Washington, fornecem uma importante ajuda no sentido da padronização global. Cada amostra é acompanhada de um certificado apresentando a concentração de cada constituinte a partir dos elementos principais até os presentes apenas em alguns milésimos por cento. Por meio dessas amostras, pode-se testar quase todo tipo de análise na área de metais, ligas e minérios quanto à precisão e à exatidão.

- ADIÇÃO-PADRÃO

Esse é um processo geralmente aplicável para realizar a comparação com um padrão. Foi mencionado na discussão de alguns métodos instrumentais (polarografia, por exemplo), mas se pode adaptar facilmente a outros. Faz-se uma leitura com a amostra a ser analisada, em seguida adiciona-se sob agitação uma quantidade medida do padrão à amostra e repete-se a medida. Se a análise for destrutiva (a titulação geralmente o é), o padrão deverá ser adicionado a uma segunda alíquota.

Em muitas circunstâncias, esse procedimento servirá para identificar a característica do registro que se refere à substância desejada e ao mesmo tempo dará a informação necessária para uma análise quantitativa. A diluição da amostra por adição do padrão deve ser levada em consideração ou desprezada.

Essa técnica apresenta a grande vantagem de o padrão e a amostra serem medidos em condições essencialmente idênticas. Mesmo não se conhecendo exatamente o tipo e a quantidade de outras substâncias presentes, estas podem se considerar idênticas nas duas medidas.

Amostragem

- A BASE DA AMOSTRAGEM

O objetivo de uma análise é determinar a qualidade ou a composição de um material; para que os resultados analíticos tenham qualquer validade, ou significado, é essencial adotar procedimentos adequados de amostragem. A amostragem é o processo de extrair de uma grande quantidade de material uma pequena porção que seja realmente representativa da composição de todo o material. Os métodos de amostragem caem em três grupos principais:

1. Aqueles em que todo o material é examinado.

2. A amostragem arbitrária, numa base ad hoc.

3. Métodos em que parcelas do material são seleciona das com base em probabilidades estatísticas.

O procedimento (1) é normalmente impraticável, pois a maioria dos métodos empregados é destrutiva e, em qualquer caso, a quantidade de material a ser examinado pode ser excessiva. Mesmo no caso que uma amostra de dimensões abordáveis, a análise levaria muito tempo, exigiria grandes quantidades de reagentes e monopolizaria os instrumentos durante longos períodos.

A amostragem de acordo com (2) é completamente não-científica e pode levar à tomada de decisões com informações inadequadas. Neste caso, como a coleta de amostras é inteiramente arbitrária, é impossível qualquer forma real de controle ou de supervisão analíticos.

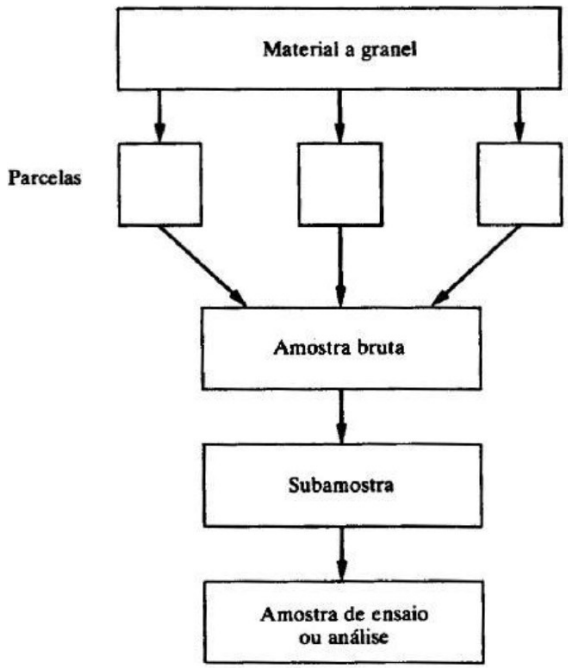
Em face destas razões, a única base confiável para a amostragem deve ser uma base matemática, com a adoção de probabilidades estatísticas. Isto significa que, embora nem todos os itens ou nem todas as partes da amostra sejam analisados, as limitações da escolha são cuidadosamente calculadas e conhecidas de antemão. Tendo-se calculado o grau de risco aceitável, ou de margem de variação, escolhe-se então um plano de amostragem que dará a informação e o controle máximos compatíveis com a rotatividade das amostras. No caso de amostragem de bateladas, por exemplo, a escolha das amostras individuais se faz de acordo com tabelas randômicas que asseguram a ausência de fatores pessoais na escolha.

- PROCEDIMENTO DE AMOSTRAGEM

O procedimento de amostragem pode envolver alguns estágios anteriores à análise do material. Na Figura 1.4 estão esquematizados os estágios de amostragem.

Na maioria dos casos, os materiais a granel não são homogêneos, como é o caso de minerais, de sedimentos, de alimentos. Podem conter partículas de composições diferentes que não estão distribuídas uniformemente pela massa do material. Neste caso, retiram-se amostras primárias tomadas de maneira aleatória de pontos do material, de modo que cada amostra tenha a mesma chance que qualquer outra de ser escolhida. A combinação destas amostras primárias forma a amostra bruta. Muitas vezes a amostra bruta é muito grande para uma análise direta e deve ser dividida para proporcionar uma subamostra. A subamostra pode exigir um tratamento, como por exemplo, a redução do tamanho das partículas, ou a completa mistura, antes de se obter a amostra de ensaio ou análise. Esta amostra deve ter a mesma composição que a amostra bruta. Deve-se acentuar, no entanto, que a totalidade do objeto pode constituir a amostra analítica, como:

Figura 1.4 - Procedimento de tratamento da amostra



- ESTATÍSTICA DE AMOSTRAGEM

Os erros de amostragem, especialmente no caso de sólidos heterogêneos, podem ser a origem mais importante da incerteza da análise que se faz do material. Se o desvio padrão da operação de amostragem for representado por *sA* (erro de amostragem) e o desvio padrão do procedimento analítico por *sA* (erro analítico), então o desvio padrão total *sT* (o erro total) será dado por:

$$s_T = \sqrt{s_S^2 + s_A^2} \qquad \text{(Equação1.3)}$$

ou

$$s_T = \sqrt{V_S + V_A} \qquad \text{(Equação1.4)}$$

Na Equação 1.4, *V* representa a variância apropriada. A estimativa separada de *VS* (a variância de amostragem) e de *VA* (a variância analítica) pode ser feita mediante o procedimento exposto na análise de variância. Pode-se fazer uma comparação da variância entre as amostras - estimativa do erro de amostragem - com a variância nas amostras - estimativa do erro analítico.

Exemplo 1. Se o erro de amostragem for ± 3% e o erro analítico for ± 1%, podemos ver que o erro total *ST* será dado por:

$$s_T = \sqrt{3^2 + 1^2} = \pm\ 3{,}16\%$$

É importante perceber que, se o erro de amostragem for grande, pode ser suficiente um método analítico rápido, com precisão relativamente baixa. Ao planejar um procedimento de amostragem, devem ser levados em conta os seguintes pontos:

(a) O número de amostras a serem tomadas.

(b) O tamanho de cada amostra.

(c) A realização da análise de cada amostra, ou a preparação, para a análise, de uma amostra composta por duas ou mais amostras primárias (amostra composta).

Se a composição do material a granel a ser amostrado for desconhecida, é uma boa prática fazer uma investigação preliminar, mediante a coleta de

várias amostras, e a determinação do constituinte de interesse. Os limites de confiança são dados pela relação:

$$\mu = \overline{x} \pm t\, s_s \ / \sqrt{n} \qquad \text{(Equação 1.5)}$$

Onde *ss* é o desvio padrão das amostras individuais, *x* é a média dos resultados analíticos (que serve de estimativa da média verdadeira m) e *n* é o número de amostras tomadas.

Exemplo 2. Verificou-se que uma estimativa da variabilidade do teor de níquel, num carregamento de minério, com base em 16 determinações, era de ±1,5%. Quantas amostras devem ser tomadas a fim de dar (no nível de 95% de confiança) um erro de amostragem menor que 0,5% de níquel?

O valor de 0,5% é, na realidade, a diferença entre a média da amostra *x* e o valor real μ. Se este valor for representado por *E*, então pode escrever-se como:

$$E = ts_s \ / \ \sqrt{n} \qquad \text{(Equação1.6)}$$

Portanto,

$$n = \left(\frac{Ts_2}{E} \right) \qquad \text{(Equação1.7)}$$

Pelas tabelas, o valor de t com (n – 1) = 15 graus de liberdade, no nível de confiança 95%, é 2,13.

$$\therefore n = \left(\frac{2{,}13 \times 1{,}5^2}{0{,}5} \right) \approx 41$$

Portanto, por este teste estatístico, mostrou-se que pelo menos 41 amostras devem ser tomadas para que se atendam às especificações mencionadas no exemplo. O outro problema importante, relativo à amostragem, é o da dimensão da amostra. O tamanho de uma amostra tomada de material heterogêneo é determinado pela variação do tamanho das partículas e pela precisão que se quer nos resultados da análise.

A fonte maior de erros de amostragem pode ser a tomada de amostras primárias do material a granel. Pode-se mostrar, pela teoria da amostragem aleatória, que a exatidão da amostra está determinada pelo seu tamanho

global. Então, a variância da amostragem é inversamente proporcional à massa da amostra. No entanto, esta afirmação não é correta se o material a granel for constituído por partículas de tamanhos variáveis; então o número de parcelas tomadas influenciará a exatidão da amostragem. A variância, *V*, é inversamente proporcional ao número de parcelas da amostragem (*n*):

$$V = \frac{k}{n} \qquad \text{(Equação 1.8)}$$

Onde *k* é uma constante que depende do tamanho da amostra primária e da variação no material a granel.

- AMOSTRAGEM E ESTADO FÍSICO

Muitos dos problemas que ocorrem durante a amostragem decorrem da natureza física dos materiais estudados. Embora os gases e os líquidos apresentem dificuldades com relação às suas amostragens, os maiores problemas de uma coleta adequada são encontrados com amostras sólidas.

Gases

Poucos problemas afetam a homogeneidade de misturas gasosas se o vaso de armazenamento não estiver sujeito a variações de temperatura ou de pressão. Podem aparecer dificuldades quando não se toma precauções para eliminar, das válvulas, das torneiras e das tubulações, qualquer outro gás, antes da passagem da amostra. Deve-se tomar cuidado para que nenhum componente gasoso reaja com os dispositivos de amostragem e de análise.

Líquidos

Na maioria dos casos, a agitação e a mistura são suficientes para assegurar a homogeneidade do líquido, antes da amostragem. Quando existem fases separadas, é necessário determinar os volumes relativos de cada uma a fim de comparar corretamente a composição de uma fase com a de outra. As fases, em qualquer caso, devem ser amostradas individualmente, pois não é possível obter uma amostra representativa dos materiais combinados mesmo depois de vigorosa agitação conjunta das fases separadas.

Sólidos

É com os sólidos que aparecem as dificuldades reais em relação à homogeneidade. Mesmo os materiais que superficialmente têm toda a

aparência de materiais homogêneos podem ter, na realidade, concentrações localizadas de impurezas e variações de composição. O procedimento adotado para se obter uma amostra tão representativa quanto possível dependerá, em grande parte, do tipo de sólido. Este processo tem grande importância, pois se não for satisfatoriamente realizado pode-se desperdiçar completamente o trabalho e o tempo investidos na execução da análise cuidadosa da amostra. Se o material for mais ou menos homogêneo, a amostragem é relativamente simples. Se, no entanto, o material for fragmentado e heterogêneo, a amostragem deve ser feita com o maior cuidado e o método dependerá da natureza do sólido a granel.

O princípio fundamental da amostragem de material a granel, por exemplo, de um carregamento de carvão ou de minério de ferro, é o de escolher, de maneira sistemática, um grande número de amostras primárias, provenientes de diferentes pontos da carga, e depois combiná-las. Esta amostra bruta da massa total é moída mecanicamente e depois amontoada numa pilha cônica. Cada pá cheia com o material deve ser lançada no vértice do cone e o operador deve circundar o cone à medida que amontoa o material: desta forma assegura-se uma distribuição relativamente uniforme. Depois, o cone é achatado e o monte dividido em quartos. Removem-se dois quartos opostos, que são novamente misturados e amontoados num cone menor, que é outra vez achatado e dividido em quartos. Este processo é repetido, com moagem intermediária se for necessária, até que se tenha uma amostra de peso apropriado (por exemplo, 200 a 300g).

Se a quantidade de material for da ordem de 2 a 3kg ou menos, a homogeneização pode ser feita pelo seguinte método. O material finamente cominuído é espalhado no centro de uma folha grande de oleado, ou material semelhante. Depois, levantam-se sucessivamente cada canto na direção do canto oposto, fazendo com que as partículas empilhem-se umas sobre as outras, e as parcelas de baixo troquem de posição com as de cima da massa; assegura-se assim uma mistura perfeita. Depois, a amostra é amontoada no centro da folha, e o monte dividido em quartos, procedendo-se como descrevemos acima. O processo é repetido com os dois quartos escolhidos até que se tenha uma amostra suficientemente pequena. A amostra final para o laboratório, usualmente com peso entre 25 e 200g, é colocada num frasco hermético. Este método proporciona o que se conhece como “amostra média” e qualquer análise que dela se faça deve sempre ser comparada com

a análise de uma segunda amostra do mesmo material coletado conforme rotina idêntica.

Existem também métodos mecânicos para dividir material particulado em amostras de tamanho conveniente. As amostras obtidas por estes meios são usualmente representativas do material a granel dentro dos limites de ± 1% e estão conforme as exigências da British Standards Institution. Divisores de amostras existem com capacidades até 10L. Operam ou mediante uma série de frascos de amostragem que se sucedem rapidamente, mediante movimento giratório, sob a descarga de um funil de carregamento, ou mediante uma cascata rotatória que alimenta, com frações da amostra, uma série de compartimentos separados. Os divisores de amostra podem proporcionar uma grande economia de tempo nos laboratórios que operam com grandes quantidades de material pulverulento ou de minerais.

A amostragem de metais e de ligas pode ser feita por meio de buracos broqueados, num lingote representativo, em pontos escolhidos; todo o material dos buracos é coletado e misturado; usa-se uma amostra de tamanho apropriado para a análise. Virolas ou raspas da face externa não são apropriadas, pois possuem frequentemente impurezas superficiais das formas ou dos moldes.

Em alguns casos, nos quais a moagem apresenta problemas, é possível obter uma amostra homogênea apropriada pela dissolução de uma parcela do material num solvente apropriado.

Antes da análise, a amostra sólida representativa é usualmente secada a 105-110oC, ou a uma temperatura mais alta, se for necessário, até peso constante. Os resultados da análise são então relatados em base “seca”, ou seja, na base de um material seco numa temperatura especificada. A perda de peso na secagem pode ser determinada e os resultados relatados, se assim se quiser, na base “úmida” original. Estes dados só possuem significado real se o material não for apreciavelmente higroscópico e não ocorram, durante a secagem, alterações químicas além da perda de água.

No decorrer da análise quantitativa sistemática, com a qual estaremos ocupados neste livro, as incógnitas fornecidas para a análise são, usualmente, parcelas de amostras que foram finamente cominuídas até a uniformidade.

Deve-se ter consciência de que embora seja possível generalizar os procedimentos de amostragem, todas as indústrias têm seus próprios métodos estabelecidos para a obtenção do registro da quantidade e/ou da qualidade dos seus produtos. Os procedimentos de amostragem de folhas de tabaco serão, como é evidente, diferentes dos que se usam para fardos de algodão ou para cargas de carvão. Embora os tipos e amostras sejam consideravelmente diferentes, os métodos analíticos que se usam, posteriormente, são de aplicação geral.

- BRITAGEM E MOAGEM

Se o material for duro (por exemplo, uma amostra de rocha), é inicialmente quebrado em pequenos fragmentos sobre uma chapa de aço duro, com um martelo endurecido. Impede-se a perda de fragmentos cobrindo-se a chapa com um anel de aço ou mediante outro dispositivo. Os fragmentos de menor tamanho podem ser quebrados num almofariz de percussão (também conhecido como almofariz Plattner). O almofariz e o pistilo são construídos, inteiramente, em aço de ferramenta, duro. Colocam-se um ou dois pequenos fragmentos no almofariz, insere-se o pistilo na sua posição e golpeia-se ligeiramente com um martelo, até reduzir os pedaços a um pó grosseiro. A substância dura pode ser tratada, na sua totalidade, desta maneira. O pó grosso é então cominuído num gral de ágata, em pequenas quantidades de cada vez. Diz-se que um gral de mulita é superior ao de ágata. A mulita é um material cerâmico homogêneo que é mais duro, mais resistente à abrasão e menos poroso do que a ágata. Há no comércio um gral e pistilo de safira sintética (composto essencialmente por uma fôrma de óxido de alumínio puro, especialmente preparada); é extremamente dura (dureza comparável à do carbeto de tungstênio) e cominuirá materiais que não se reduzem com facilidade em almofarizes de cerâmica ou de metal. Existem também, no comércio, almofarizes mecânicos (acionados a motor).

- RISCOS DA AMOSTRAGEM

A operação com muitos materiais está cheia de riscos, e estes riscos não diminuem na amostragem de materiais destinados à análise química. O operador da amostragem deve sempre envergar vestimenta protetora adequada e, se for possível, ter conhecimento detalhado prévio do material que será amostrado. Quando há o risco de toxidez, devem estar disponíveis, e estabelecidos, os antídotos necessários e os procedimentos de tratamento,

antes de principiar a amostragem. Em nenhuma circunstância chamas nuas podem arder nas vizinhanças da área de amostragem.

Além da natureza tóxica de muitos gases, os riscos adicionais são os de emissão excessiva de gás, em virtude de modificações de pressão, ignição espontânea de gases inflamáveis e vaporização súbita de gases liquefeitos.

Com os líquidos, os perigos aparecem com líquidos que se volatilizam com facilidade e com líquidos facilmente inflamáveis. Em todos os casos, as precauções devem ser ainda maiores do que em circunstâncias normais, em face da natureza e das condições imprevisíveis da tomada de amostras. O operador deve estar sempre preparado para o inesperado, o que pode ocorrer, por exemplo, se num vaso houver excesso de pressão, ou se um líquido errado foi posto num frasco de embalagem. Os líquidos tóxicos e desconhecidos jamais devem ser aspirados com a boca, por meio de tubos ou pipetas.

Mesmo a amostragem de sólidos não pode ser feita descuidadamente, e o operador deve usar sempre máscara de proteção até que tenha ficado evidente não haver risco com o material pulverulento.

Deve-se ter presente que a amostragem de substâncias radioativas é uma operação sempre especializada e que só pode ser efetuada sob condições estritamente controladas e em áreas de acesso restrito. Em quase todas as circunstâncias o operador deve estar protegido contra as emanações radioativas do material que está sendo amostrado.

A amostragem correta dos materiais é, portanto, relevante sob dois aspectos principais. Primeiro, para obter-se uma parcela representativa do material para a análise. E segundo, para impedir a ocorrência de acidentes na amostragem de materiais perigosos.

- MÉTODOS DE SEPARAÇÃO ANTERIORES À ANÁLISE

Seria desejável descobrir métodos analíticos que fossem específicos para cada elemento, radical ou classe de compostos. Infelizmente, apenas poucos métodos são completamente específicos e, portanto, frequentemente é necessário realizar separações quantitativas com o objetivo tanto de isolar o constituinte desejado em uma forma mensurável como de remover substâncias que interfiram. Alguns métodos de separação são:

- Precipitação;

- Eletrodeposição;

- Formação de complexos;

- Destilação;

- Extração por solventes;

- Cromatografia;

- Troca iônica;

- Eletroforese;

- Diálise.

• QUANTIDADES FÍSICAS FUNDAMENTAIS E DERIVADAS

As quantidades físicas fundamentais que podem ser medidas diretamente são surpreendentemente poucas. Muitas medidas feitas no laboratório consistem essencialmente na observação de deslocamentos lineares ou angulares, seguidas de comparação com algum padrão. Ao usar a balança analítica observamos o deslocamento de um ponteiro ou equivalente e ajustamos as massas para fazer voltar o deslocamento para zero. A bureta é lida por observação do deslocamento linear do menisco da posição inicial para a final. Medidas elétricas são feitas através do deslocamento angular das agulhas do medidor ou dos mostradores do potenciômetro e assim por diante. Várias outras quantidades, como a intensidade da luz ou do·som, são apenas indicadores nulos, a menos que disponhamos de um método para converter a quantidade em uma forma passível de ser lida em um medidor. É função do instrumento, traduzir a composição química em uma informação diretamente interpretável pelo operador. Em quase todos os casos o instrumento atua direta ou indiretamente como um comparador, no sentido de que se avalia a amostra desconhecida em relação a um padrão.

Muitos dos métodos analíticos que serão descritos baseiam-se na teoria matemática do som. Ocasionalmente relata-se um procedimento experimental, que é fundamentalmente empírico, com pequena base teórica. Tal método pode ser utilizável para fins analíticos, mas deve mostrar-se válido através de um estudo exaustivo do controle independente dos valores,

de modo que o analista possa ter certo conhecimento do que está realmente medindo.

- PROPRIEDADES MECÂNICAS

- Peso específico (ou densidade)

- Tensão superficial

- Viscosidade

- Velocidade do som

- PROPRIEDADES ENVOLVENDO INTERAÇÃO COM A ENERGIA RADIANTE

- Absorção da radiação

- Dispersão da radiação

- Efeito Raman

- Emissão de radiação

- Índice de refração e dispersão de refração

- Rotação do plano da luz polarizada e dispersão rotatória

- Dicroísmo circular

- Fluorescência e fosforescência

- Fenômenos de difração

- Ressonância magnética do núcleo e do elétron

- PROPRIEDADES ELÉTRICAS

- Potenciais de meia-cela

- Características de corrente-voltagem

- Condutividade elétrica

- Constante dielétrica

- Susceptibilidade magnética

• PROPRIEDADES TÉRMICAS

- Temperaturas de translação

- Calores de reação

- Condutividade térmica (de um gás)

• PROPRIEDADES NUCLEARES

- Radiatividade

- Massa isotópica

• MEDIDAS DE MASSA

Um dos procedimentos mais comuns efetuado pelo analista é o da medida de uma massa. Muitas análises químicas baseiam-se na determinação exata da massa de uma amostra, ou da massa de uma substância sólida obtida da amostra (análise gravimétrica), ou na medida do volume de uma solução padrão cuidadosamente preparada (que contém uma massa exatamente conhecida de soluto) que reage com a amostra (análise titrimétrica).

Emprega-se, na medição exata da massa, nestas operações, uma balança analítica; a operação denomina-se pesada e invariavelmente se faz referência ao peso do objeto ou do material. O peso de um objeto é a força da atração gravitacional que se exerce sobre ele (Equação 1.9).

$w = mg$ (Equação 1.9)

Onde *w* é o peso do objeto, *m* a sua massa e *g* a aceleração devida à gravidade. Uma vez que a atração gravitacional varia sobre a superfície da Terra, com a altitude e também com a latitude, o peso de um objeto é variável, enquanto a sua massa é constante. Tornou-se, no entanto, costume empregar o termo “peso” como sinônimo de massa, e é neste sentido que “peso” é empregado na análise quantitativa.

O instrumento moderno padrão, no entanto, e a balança eletrônica que proporciona comodidade de pesada juntamente com maior independência em relação a falhas mecânicas e sensibilidade muito pequena em relação a vibrações.

As balanças eletrônicas operam pela aplicação de uma força eletromagnética de restauração ao suporte no qual está fixo o prato da balança; assim, quando um objeto for colocado sobre o prato, o deslocamento do suporte é anulado pela ação da força. A grandeza da força de restauração é governada pelo valor da corrente elétrica que passa pelas bobinas do sistema eletromagnético de compensação, e esta corrente é proporcional ao peso colocado sobre o prato da balança - um microprocessador converte o valor da corrente em leitura digital no mostrador, em gramas.

A balança, como é natural, deve estar protegida contra correntes de ar e contra poeira; o prato da balança fica dentro de uma caixa que tem portas de vidro que possibilitam o acesso ao seu interior. O restante da balança, incluindo-se os componentes elétricos, está num compartimento fechado, que fica na parte de trás da caixa do prato. As balanças eletrônicas oferecidas podem cobrir os seguintes intervalos de peso:

1. Até cerca de 150g, com leitura de 0,1mg (macrobalança).

2. Até cerca de 30g, com leitura de 0,01mg (semimicrobalança).

3. Até cerca de 20g, com leitura de 1mg (microbalança).

4. Até 5g, com leitura de 0,1mg (ultramicrobalança).

Desta forma, é possível dispor de ampla variedade de balanças analíticas. Embora não seja necessário, com as balanças modernas, usar uma caixa de pesos nas pesadas, é desejável dispor de um conjunto de pesos para verificar a exatidão da balança.

Para o trabalho científico, o padrão fundamental de massa é o quilograma internacional, que é a massa de um cilindro de liga de platina-irídio feito em 1887 e depositado no *Bureau International des Poids et des Mésures*, nas vizinhanças de Paris.

Cópias autênticas do padrão estão depositadas com as autoridades responsáveis em vários países; estas cópias são empregadas para calibrarem-se os padrões secundários, que são usados na calibração dos pesos para trabalhos científicos. A unidade de massa que é quase universalmente usada em trabalhos de laboratório é, no entanto, o grama, definido como a milésima parte do quilograma padrão internacional.

Os pesos analíticos podem ser adquiridos com a garantia de padrão “classe A”; esta é a única categoria de pesos de laboratório oficialmente reconhecida no Reino Unido da Grã-Bretanha. Nos pesos classe A, são admitidas as seguintes tolerâncias: 100g, 0,5mg; 50g, 0,25mg; 30g, 0,15mg; 20g, 0,10mg; de 10g a 100mg, 0,05mg; de 50 a 10mg, 0,02mg.

O *National Bureau of Standards*, em Washington, reconhece as seguintes classes de pesos de precisão:

Classe *M* Para uso como padrão de referência, em trabalhos da maior precisão, onde se exija elevado grau de constância, num dado intervalo de tempo.

Classe *S* Para uso como padrão de referência corrente, ou como pesos analíticos de alta precisão.

Classe *S-1* Pesos analíticos de precisão para trabalho analítico de rotina.

Classe *J* Padrões de micropesos para microbalanças.

As principais fontes de erro são as seguintes:

- Modificações das condições do frasco ou da substância entre duas pesadas sucessivas.

- Efeito do empuxo do ar sobre o objeto e sobre os pesos.

- Erros de registro dos pesos.

A primeira fonte de erro é provocada pela modificação do peso do frasco de pesagem em virtude da: (a) absorção ou perda de umidade, (b) eletrificação superficial ocasionada por atrito e (c) diferença de temperatura em relação à da caixa da balança. Estes erros podem ser eliminados, em grande parte, limpando suavemente o frasco com um pano de linho e deixando-o durante pelo menos 30 minutos nas vizinhanças da balança antes da pesada. A eletrificação, que pode provocar um erro relativamente grande, especialmente se a atmosfera e o pano de limpeza estiverem secos, dissipa-se lentamente durante o repouso; pode ser removida submetendo o frasco a uma descarga antieletrostática. As substâncias higroscópicas, eflorescentes ou voláteis devem ser pesadas em vasos completamente fechados. As

substâncias que foram aquecidas numa estufa, ou calcinadas num cadinho, arrefecem, em geral, num dessecador com um agente dessecante apropriado. O tempo de arrefecimento num dessecador não pode ser especificado com exatidão, pois dependerá da temperatura inicial, do tamanho do cadinho e também do material de que é composto. Os cadinhos de platina precisam de tempo mais curto que os de porcelana, de vidro ou de sílica.

É usual deixar os cadinhos de platina durante 20 a 25 minutos no dessecador, e os cadinhos de outros materiais, durante 30 a 35 minutos, antes de serem pesados. É recomendável cobrir os cadinhos e outros vasos abertos.

Quando uma substância está imersa num fluido, o seu peso fica diminuído pelo peso do fluido que ela desloca. Quando o objeto e os pesos analíticos têm a mesma densidade, e por isso o mesmo volume, não se introduzirá erro de empuxo. No entanto, se a densidade do objeto for diferente da dos pesos, como é usualmente o caso, o volume de ar deslocado por eles será diferente. Se a substância tiver densidade menor que a dos pesos, como também é comum em análise, deslocará um volume de ar maior do que o deslocado pelos pesos, e por isso pesará menos no ar do que no vácuo. Inversamente, quando se pesa um material mais denso (por exemplo, um metal precioso), o peso no vácuo será menor que o peso aparente no ar.

Deve-se apontar que o rótulo num frasco não é garantia infalível da pureza de uma substância, em virtude das seguintes razões:

- Algumas impurezas podem não ter sido avaliadas pelo fabricante.

- O reagente pode ter sido contaminado depois da sua entrega pelo fabricante, seja por ter o frasco ficado aberto durante um certo tempo, expondo o seu conteúdo à atmosfera do laboratório, seja pelo retorno acidental, para o frasco, de uma parcela de reagente que não foi utilizado.

- No caso de um reagente sólido, pode não estar suficientemente seco, o que pode ser devido ou à secagem incompleta do fabricante ou ao vazamento através das tampas durante a estocagem, ou às duas causas.

No entanto, se os reagentes analíticos forem adquiridos de um fabricante respeitado, a possibilidade de qualquer dos erros provocados pelas razões mencionadas ficará consideravelmente reduzida se as duas regras seguintes forem obedecidas: (a) não deixar aberto um frasco por tempo mais demorado que o absolutamente necessário: (b) não retornar para o frasco reagente que dele tenha sido retirado.

Quando existem dúvidas sobre a sua pureza, os reagentes usados devem ser submetidos aos métodos padrões de ensaio de impurezas que possam provocar erros nas determinações. Deve-se mencionar que nem todas as substâncias empregadas na análise quantitativa são oferecidas na forma de reagentes analíticos; os produtos mais puros oferecidos comercialmente devem ser se necessário, purificados mediante métodos conhecidos. O método correto de secagem, se ela for necessária, será diferente de reagente para reagente.

- PURIFICAÇÃO DE SUBSTÂNCIAS

Quando não se dispõe de um reagente de pureza adequada para uma certa determinação, o produto mais puro que se possa conseguir deverá ser purificado. O método mais comum é a recristalização a partir de solução aquosa.

Alguns sólidos ou são muito solúveis ou tem solubilidade que não varia bastante com a temperatura, num dado solvente, o que não viabiliza a recristalização direta. Em muitos casos o sólido pode ser precipitado a partir de uma solução concentrada aquosa pela adição de um líquido, miscível com a água, no qual o sólido seja menos solúvel. Usa-se, em geral, o etanol, em que muitos compostos inorgânicos são quase insolúveis. Deve-se tomar cuidado com a quantidade de etanol adicionada, ou de qualquer outro solvente, para que não seja tão grande que se precipitem também impurezas presentes. Mediante este procedimento, pode-se purificar o hidrogenocarbonato de potássio e o tartarato de antimônio e potássio.

Muitos compostos orgânicos podem ser purificados pela recristalização a partir de solventes orgânicos apropriados. Também nestes casos, pode ser eficiente a precipitação provocada pela adição de um outro solvente no qual o composto que se quer seja insolúvel.

Os líquidos podem ser purificados por destilação fracionada.

- Sublimação

Este processo é empregado para separar substâncias voláteis de impurezas não voláteis. Podem ser purificados desta forma o iodo, o óxido de arsênio (III), o cloreto de amônio e vários compostos orgânicos. O material a ser purificado é suavemente aquecido numa cápsula de porcelana, e o vapor que se forma é condensado sobre a superfície de um balão, que se mantém fria pela circulação de água fria no seu interior.

- Refinação por zona

É uma técnica de purificação desenvolvida originalmente para o refino de certos metais: é aplicável a todas as substâncias que tenham ponto de fusão razoavelmente baixo e que sejam estáveis na temperatura de fusão. No aparelho de refinação por zona, a substância a ser purificada enche uma coluna de vidro, ou de aço inoxidável, que pode ter de 15 cm (aparelho semi micro) a 1 metro. Um calefator elétrico anular, que aquece uma estreita faixa da coluna,cai lentamente,graças a um motor elétrico, varrendo a coluna do topo até a base. O calefator é ajustado de modo que a zona fundida do material esteja a uma temperatura 2 a 3°C acima da temperatura da fusão da substância; esta zona fundida desce lentamente pela coluna, acompanhando o calefator. Em virtude de as impurezas, em geral, abaixarem o ponto de fusão de uma substância, tendem a descer coluna abaixo, com o calefator, e concentram-se assim na parte de baixo do tubo. O processo pode ser repetido várias vezes (o aparelho pode ser programado para reproduzir automaticamente um dado número de ciclos), até que se tenha atingido o grau de purificação desejado.

- Preparação e estocagem de soluções padrões

Em qualquer laboratório analítico é essencial manter em estoque soluções de vários reagentes; algumas delas terão concentrações exatamente conhecidas (isto é, são soluções padrões) e é imperativo que a temperatura de estocagem destas soluções seja a correta. As soluções podem ser classificadas como:

1. Soluções de reagentes com concentração aproximada.

2. Soluções padrões com a concentração conhecida de uma certa substância.

3. Soluções padrões de referência, com uma concentração conhecida de uma substância padrão primária.

4. Soluções padrões de titrimetria com concentração conhecida (seja por pesada ou por padronização) de uma substância que não seja padrão primária.

A Comissão de Nomenclatura da IUPAC refere-se às soluções (3) e (4) como soluções padrões primárias e soluções padrões secundárias.

- Preparação da substância para a análise

Diante de uma grande quantidade de material a ser analisado, o analista fica imediatamente confrontado pelo problema de escolher uma amostra representativa para a investigação analítica. Pode acontecer que o material se apresente em pedaços tão grandes que seja necessária cominuição a fim de se ter amostras apropriadas às operações de laboratório.

O material, preparado como se indicou, é usualmente transferido para um pesa-filtro, que é fechado e colocado num dessecador. À medida do necessário, retiram-se amostras de dimensão apropriada do pesa-filtro, pesando-se este antes e depois de cada coleta, de modo que o peso da substância é obtido por diferença.

Devem ser mencionadas as espátulas vibratórias que são adjuvantes úteis à pesagem de sólidos pulverulentos. A espátula é ligada à rede elétrica, e o material pulverulento é colocado sobre a sua lâmina. Quando a corrente elétrica é ligada, a lâmina principia a vibrar e o sólido deposita-se gradualmente num bécher, ou em outro coletor, colocado debaixo da espátula; a intensidade da vibração é ajustável.

A maioria das substâncias orgânicas pode ser dissolvida com facilidade num solvente orgânico apropriado, e algumas delas são diretamente solúveis em água ou podem ser dissolvidas em soluções aquosas ácidas (materiais básicos) ou alcalinas (materiais ácidos). Muitas substâncias inorgânicas podem ser dissolvidas diretamente em água ou em ácidos diluídos, porém materiais como os minerais, os refratários e as ligas devem ser tratados, usualmente,

por diversos reagentes a fim de se descobrir um solvente apropriado; nestes casos, a análise qualitativa preliminar terá revelado o melhor procedimento a adotar. Cada caso deve ser investigado individualmente; não se fará, por isso, tentativa de generalização. Haverá interesse, no entanto, em discutir a técnica experimental do processo simples de dissolução de uma amostra em água, ou em ácidos, e também o método de tratamento de substâncias insolúveis.

Quando a substância se dissolve com facilidade, a amostra é pesada num bécher e o bécher é imediatamente coberto por um vidro de relógio de tamanho apropriado (o diâmetro do vidro não deve ser mais do que 1 cm maior que o do bécher), com a face convexa para baixo. O bécher deve ter um bico a fim de proporcionar saída para o vapor de água ou outro gás. Adiciona-se então o solvente, que deve ser vazado cuidadosamente com o auxílio de um bastão de vidro cuja extremidade inferior fica apoiada na parede do bécher; durante este processo desloca-se convenientemente o vidro de relógio. Se houver evolução de gás durante a adição do solvente (por exemplo, na adição de ácidos sobre carbonatos, ou metais, ou ligas metálicas etc.), o bécher deve ficar tão coberto quanto possível durante a adição. A adição do solvente se faz com mais conveniência mediante uma pipeta ou mediante um funil com haste curva, cuja ponta se insere por debaixo do vidro de relógio na abertura proporcionada pelo bico do bécher; evitam-se assim perdas por respingamento ou nebulização. Quando a evolução de gás tiver cessado e a substância estiver completamente dissolvida, lava-se completamente a face inferior do vidro de relógio como jato de um frasco lavador, tomando o cuidado de o líquido de lavagem escorrer pelas paredes do bécher e não cair diretamente sobre a solução. Se for necessário aquecimento, é usualmente melhor efetuar a dissolução num erlenmeyer comum pequeno funil na boca; impede-se assim a perda de líquido por projeção e não se obsta o escapamento de gás. Quando se usam solventes voláteis, o frasco deve ser acoplado a um condensador de refluxo.

Muitas vezes é necessário reduzir o volume da solução e, algumas vezes, evaporá-la até a secura completa. São mais apropriados frascos largos e rasos, pois proporcionam a exposição de uma grande superfície e aceleram a evaporação. Podem ser empregados bécheres rasos de vidro resistente, ou cápsulas de evaporação de Pyrex, cápsulas ou caçarolas de porcelana, cápsulas de sílica ou de platina. O material escolhido dependerá

do grau de ataque do líquido quente sobre ele e sobre os constituintes que serão determinados na análise subsequente. A evaporação deverá ser feita mediante um banho de vapor de água, ou numa placa de aquecimento a baixa temperatura. É preferível a evaporação lenta à ebulição vigorosa, pois esta pode provocar perda mecânica, apesar das precauções que mencionaremos adiante. Durante a evaporação, o vaso com a solução deve estar coberto por um vidro de relógio de Pyrex, de diâmetro ligeiramente superior ao seu, suportado por um triângulo todo em vidro, ou por três pequenos Us de vidro Pyrex, que se penduram na borda do vaso. É desnecessário dizer que no final da evaporação as paredes do vaso, a face inferior do vidro de relógio e o triângulo e os pequenos U (se tiverem sido empregados) devem ser lavados com água destilada, que se recolhe no vaso.

Pode-se empregar para a evaporação no ponto de ebulição ou um erlenmeyer comum pequeno funil de Pyrex na boca, ou um balão de fundo redondo inclinado de um ângulo de 45°; neste último caso, as gotas de líquido projetadas pela ebulição, ou pela efervescência, serão retidas ao colidir com a parede do balão, enquanto os gases e vapores escapam livremente. Quando se empregam solventes orgânicos, o balão deve ser acoplado a um tubo dobrado e a um condensador, de modo que se possa recuperar o solvente.

Deve-se prestar atenção à possibilidade de ocorrerem perdas durante os procedimentos de concentração. Por exemplo, o ácido bórico, os ácidos halógenos e o ácido nítrico perdem-se na ebulição de soluções aquosas.

As substâncias, que são insolúveis (ou apenas ligeiramente solúveis) em água podem ser dissolvidas muitas vezes, num ácido apropriado; deve-se atentar, no entanto, para a possível perda de produtos gasosos. A evolução de dióxido de carbono dos carbonatos, de sulfeto de hidrogênio e de dióxido de enxofre dos sulfetos e dos sulfetos, respectivamente, será logo evidente, mas serão menos óbvias as perdas de boro e de silício, na forma dos respectivos fluoretos, durante evaporação com ácido fluorídrico, ou a perda de halogênio no tratamento de haletos por um agente oxidante forte, como o ácido nítrico. Muitas substâncias que exigem o tratamento de fusão para se tornarem solúveis, na verdade, dissolvem-se em ácidos minerais se a digestão com o ácido for realizada sob pressão e, consequentemente, em temperaturas mais altas do que as normalmente atingidas. Este tratamento enérgico exige um vaso capaz de suportar a pressão necessária e também resistir ao ataque

químico; estas condições são satisfeitas pelos vasos (bombas) de digestão ácida.

Um procedimento de decomposição aplicável a compostos orgânicos que contenham elementos como halogênios, fósforo ou enxofre consiste na combustão do material orgânico numa atmosfera de oxigênio; os constituintes inorgânicos são assim convertidos a formas que podem ser determinadas por procedimentos titrimétricos ou espectrofotométricos. O método é conhecido como método do balão de oxigênio de Schöniger.

O fósforo dos compostos organofosforados, que queimam dando principalmente ortofosfato, pode ser absorvido ou pelo ácido sulfúrico ou pelo ácido nítrico e pode ser facilmente determinado espectrofotometricamente ou pelo método do azul de molibdênio ou então como fosfovanadomolibdato.

O método mais simples de decompor uma amostra orgânica é o de aquecê-la em cadinho aberto até que todo o material carbonáceo tenha sido oxidado, deixando um resíduo de componentes inorgânicos, usualmente na forma de óxidos. O resíduo pode então ser dissolvido em ácido diluído, proporcionando solução que pode ser analisada pelos procedimentos apropriados. Esta técnica é a incineração seca. Evidentemente é inaplicável quando o componente inorgânico for volátil. Nestas condições o procedimento da incineração úmida, pelo ácido perclórico, deve ser o preferido.

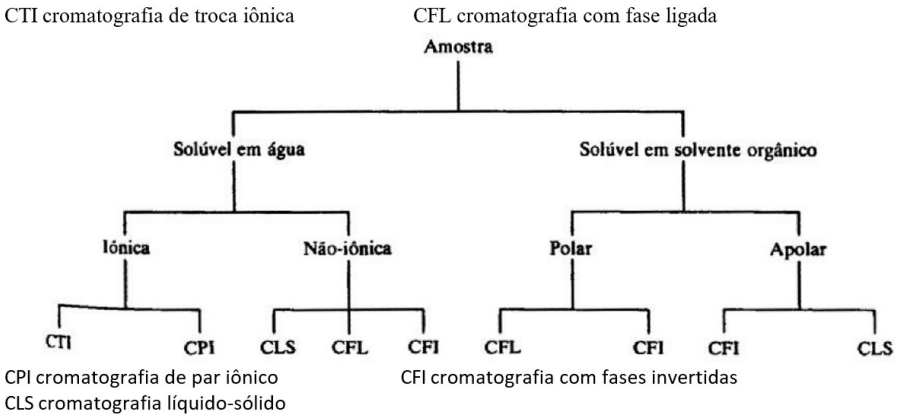
Cromatografia

- Escolha do modo de separação

Para escolher o tipo de coluna mais apropriado, o analista precisa deter certo conhecimento das características físicas da amostra e também do tipo de informação que se quer na análise. Na figura 1.5, está um diagrama que proporciona um guia geral para a escolha do método cromatográfico para a separação de compostos de peso molecular menor que 2000; para amostras com peso molecular mais elevado (maior que 2000) o método de escolha será a cromatografia por permeação de gel, ou cromatografia de exclusão por tamanho. No entanto, a previsão do sistema cromatográfico apropriado para uma dada amostra não é feita com certeza, e deve ser usualmente, confirmada pela experiência. Com uma amostra complexa nenhum método

único é completamente adequado para a separação, e é possível que seja necessária uma combinação de técnicas diferentes.

Figura 1.5 - Escolha do método cromatográfico.



Cromatografia gasosa

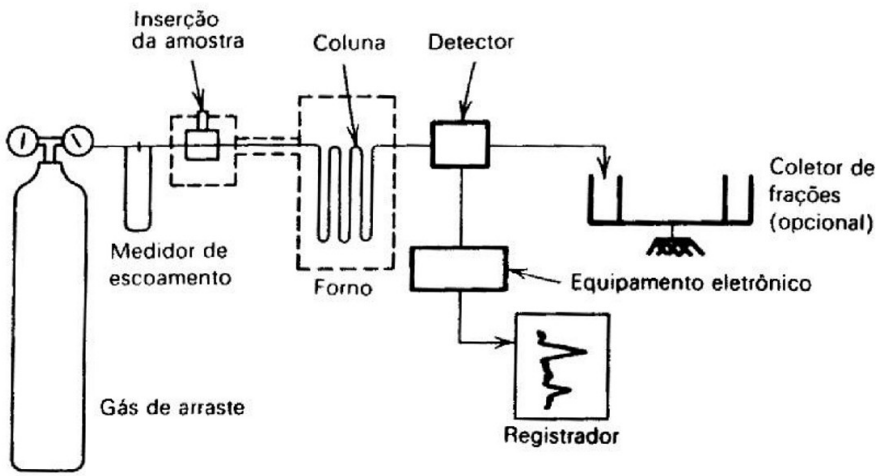
A Cromatografia à gás ou cromatografia gasosa é, sem dúvida, é a técnica mais extensivamente usada (para fins analíticos) entre todos os métodos de separação instrumental e, assim, merece ser considerada em primeiro lugar. Ela fornece um meio rápido e fácil para determinar o número de componentes em uma mistura, a presença de impurezas em uma substância e, muitas vezes, o esclarecimento à primeira vista sobre a identidade de um composto. A única exigência é alguma estabilidade na temperatura necessária para a produção do vapor. Assim, um cromatógrafo à gás (CG) é um instrumento essencial ao químico preocupado com a caracterização de compostos covalentes de massa molecular moderada.

A grande utilidade desta técnica é qualitativa ou semi-quantitativa, mas, com cuidadosa calibração, também se podem fazer medidas quantitativas. A figura 1.6 mostra esquematicamente um cromatógrafo gasoso.

As técnicas cromatográficas em fase gasosa permitem separações de alto grau de eficiência, sendo que considerável variedade de substâncias podem ser analisadas por este processo, desde gases permanentes até líquidos de alto ponto de ebulição ou mesmo sólidos voláteis. Devido à notável sensibilidade dos detectores, as análises requerem amostras muito pequenas, da ordem de microgramas, e podem ser determinadas impurezas em concentrações da ordem de ppm ou mesmo de ppb.

As aplicações da cromatografia em fase gasosa são as seguintes: análise de gasolina, nafta, alquil-benzenos, etileno-glicol e dietileno-glicol, difenilo, tricloro-benzeno; ácidos graxos, ésteres metílicos de ácidos graxos, triglicéridos e aminoácidos; pesticidas clorados em carnes compostos órgano-mercúrico, difeno-policlorados, plastificantes, hidrocarbonetos em gases de escapamentos e no ar, óleos essenciais, resinas sintéticas (nylon, celulose), corantese tintas (lacas, vernizes, esmaltes); análise de monóxido de carbono em amostras de ar atmosférico.

Figura 1.6 - Diagrama de bloco de um cromatógrafo a gás elementar.



- FASE ESTACIONÁRIA

A cromatografia gasosa se divide em duas subclasses, de acordo com a natureza da fase estacionária. Em suma (chamada CGS, cromatografia gás-sólido) a fase fixa consiste de uma substância sólida granular, tal como sílica, alumina ou carbono.

O processo de separação envolve adsorção na superfície sólida. Sua aplicabilidade é bem limitada, especialmente devido à cauda originada pelas isotermas de adsorção não- lineares e, em parte, às dificuldades em reproduzir condições de superfície em parte devido à excessiva retenção dos gases reativos que reduzem a área disponível. A catálise de superfície também pode desempenhar um papel limitante. A CGS é de grande valor na separação de gases permanentes e hidrocarbonetos de baixo ponto de ebulição.

A classe mais importante é a CGL, cromatografia gás-líquido, onde a fase fixa é um líquido não-volátil mantido como uma camada fina em um suporte sólido. O substrato sólido geralmente não tem efeito no processo cromatográfico e é selecionado por sua capacidade em manter a película líquida no lugar. Os suportes mais comuns são substâncias porosas inertes, especialmente terras diatomáceas e tijolos refratários moídos.

Em alguns sistemas, o suporte introduz complicações por absorver parcialmente um soluto da fase líquida. O resultado é a lenta libertação do composto para o gás em movimento, como se evidencia pela cauda de um pico. Frequentemente, pode-se reduzir esse efeito tratando-se o sólido com dimetilclorossilano, a mesma substância que algumas vezes se aplica ao vidro para tomá-lo hidrófobo, um processo conhecido como salinização.

É possível eliminar o suporte granular usando um longo capilar de metal, vidro ou polímero orgânico, onde as paredes agem como suporte para a fase líquida estacionária.

- FASE LÍQUIDA

Há centenas de líquidos que se relataram como particularmente convenientes para separações específicas. Eles diferem dos demais em relação ao grau de polarização e intervalo de temperatura no qual são úteis. Para a maioria das aplicações, será suficiente um número limitado de líquidos.

Figura 1.7 - Separação de glicóis por cromatografia gasosa (*Analytical Chemistry*).

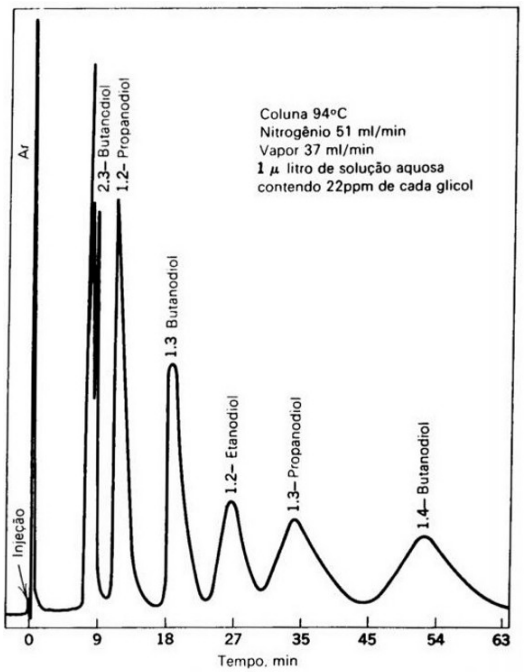


Figura 1.8 - (a) cromatografia gasosa de detecção dupla dos componentes de alto ponto de ebulição do óleo de hortelã-pimenta. Atribuiu-se inicialmente o pico X ao cinamato de metila (com base no tempo de retenção conhecido, indicado pela flecha). Os resultados em (b) com cinamato de metila autentico mostram resposta muito maior à captura de elétron que ao detector de chama, o que o exclui como a origem do pico X (*Varian Aerograph, Walnut Creek*).

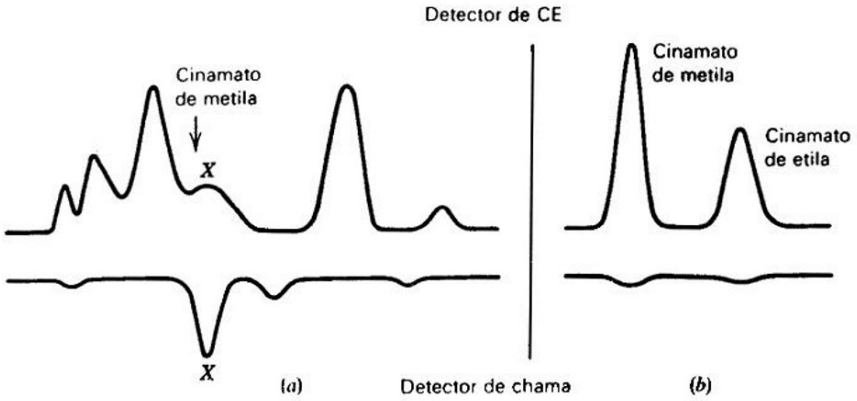
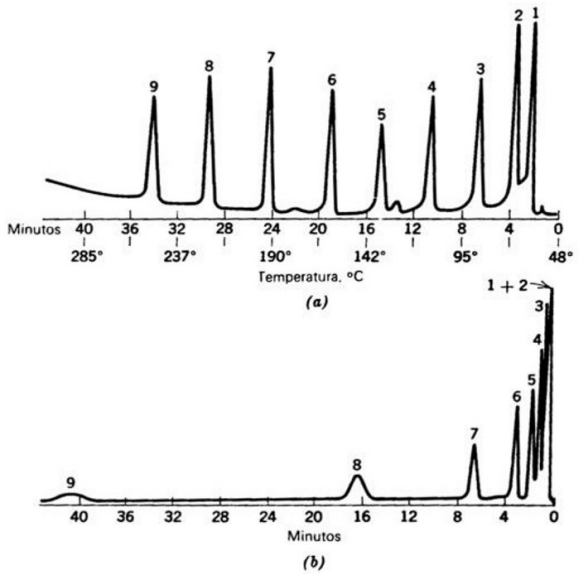


Tabela 1.3 - Exemplos de fases móveis utilizadas na cromatografia gasosa.

Substância a Separar	Adsorvente	Fase Móvel	Método de Localização
Aminoácidos	Sílica-gel	Metanol/clorofórmio/ amônia/água	Ninidrina
	Alumina	Butanol/etanol/água	Ninidrina
	Celulose	Metanol/clorofórmio/ amônia/água	Ninidrina
	Amido	Isopropanol /ácido acético/água	Ninidrina
Ácido graxos	Sílica-gel	Butanol/amônia	Ácido sulfúrico a 50%
Ac. graxos insat.	Sílica-gel	Éter de petróleo/etanol	Iodo
Lipídios	Sílica-gel	Éter de petróleo/etanol/ ácido acetic	Ac. Sulfurico concentrado
Esteróis	Sílica-gel	Clorofórmio/propanona	Fluorescência
Monossacarídeos	Sílica-gel	Butano/acetato de etila/ água	Ac. sulfúrico concentrado

Figura 1.9 - Efeito da programação de temperatura na cromatografia gasosa de álcoois. a) Cromatografia de temperatura de: 1) metanol, 2) etanol, 3) 1-propanol,4)1-butanol,5)1-pentanol,6)cicloexanol,7)1-octanol,8) 1-decanol e 9) 1-dodecanol. b) Cromatograma de temperaturaconstante (165oC) da mesma mistura (*Analytical Chemistry*).



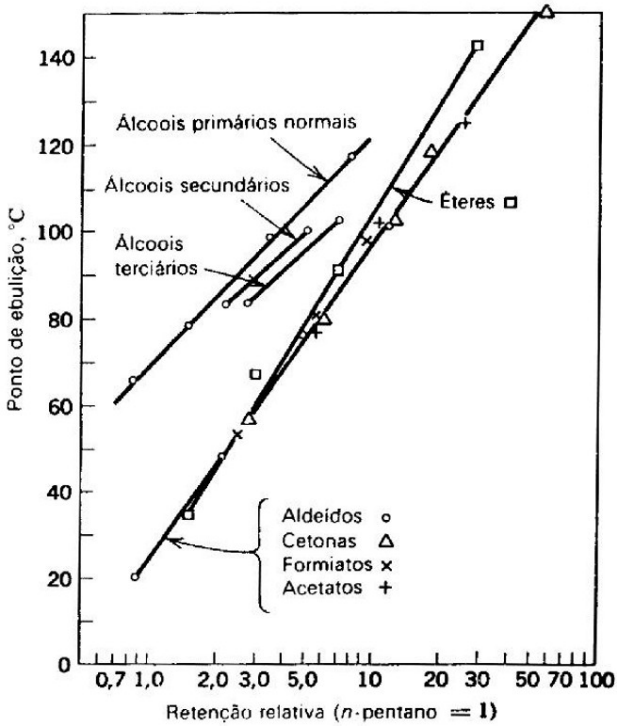
- ANÁLISES QUALITATIVAS

Como se sugeriu acima se pode obter algum grau de informação qualitativa por observação da sensibilidade relativa de várias colunas de líquidos e vários detectores. Mas essa aproximação raramente irá além da identificação da classe a que o composto pertence. Para informações posteriores deve-se voltar à observação dos tempos de retenção (ou volumes de retenção). Isso se refere ao tempo que decorre entre a injeção da amostra e seu aparecimento no detector. (A uma velocidade de escoamento constante, isso pode ser expresso igualmente bem como um volume.).O tempo de retenção de um determinado gás será constante para uma dada coluna, velocidade de escoamento e temperatura, mas não é praticável transferir esses valores de um conjunto de condições para outro, a não ser por alguma aplicação do princípio do padrão interno.

Frequentemente, especificam-se tempos de retenção relativos. Na determinação desses valores, uma amostra-padrão escoa através da coluna antes da mistura desconhecida e toma-se o tempo de retenção como uma razão para o padrão. Emprega-se largamente n-pentano para esse fim, mas para trabalho com uma coluna polar à temperatura elevada, alguma outra substância: como palmitato de metila, pode ser mais apropriada. Uma dificuldade inerente é que o tempo de retenção relativo é, frequentemente, diferente a temperaturas diferentes. Um exemplo da relação útil entre retenção relativa e pontos de ebulição de tipos compostos comparáveis está ilustrada.

Um aperfeiçoamento decisivo é o sistema do índice de retenção Kováts, que apresenta uma escala uniforme e não um único ponto fixo para comparação.

Figura 1.10 - Gráfico da retenção relativa de vários tipos de compostos orgânicos em função dos pontos de ebulição. Substrato líquido: Convachlor-12 um óleo clorado de elevada massa molecular (*Analytical Chemistry*).



Originalmente se definiu o índice de retenção em termos de volumes, mas usaremos a expressão de tempo equivalente:

$$I = 100\frac{\log t_x - \log t_{cz}}{\log t_{cz+1}} + 100z \qquad \text{(Equação1.10)}$$

Onde t_x é o tempo de retenção corrigido para a substância *x* (isto é, o tempo para *x* aparecer no detector menos o tempo necessário para um gás não-retido, frequentemente ar, passar através dele), t_{Cz} e t_{Cz} + 1 são os tempos correspondentes para 1 hidrocarbonetos normais com *z* e *z* + 1 átomos de carbono, respectivamente. Somam-se os logarítmos porque esta função produz uma escala linear para hidrocarbonetos sucessivos. Essa definição exige que *tx* fique entre t_{Cz} *et*$_{Cz}$ +1. O índice é quase linear com a temperatura, pelo menos em curtos intervalos.

- ANÁLISE QUANTITATIVA

É possível recolher os componentes da amostra à medida que eles são eluídos da coluna ou seguindo sua passagem através de qualquer detector não-destrutivo. O coletor de amostra pode tomar várias formas, desde um tubo de ensaio colocado em um copo de papel cheio de gelo, até coletores de amostras automáticos e refrigerados. As substâncias recolhidas podem ser pesadas diretamente ou analisadas por um processo apropriado. Geralmente isso não é feito simplesmente para quantitatização, mas para estudos posteriores e identificação dos componentes desconhecidos.

Para as substâncias conhecidas, fazem-se determinações quantitativas no cromatograma registrado. Se os picos forem agudos e estreitos, resultará pequeno erro pela simples medida de altura. Para picos mais largos, deve-se determinar a área incluída. O meio mais simples é fazer uso da aproximação triangular da curva gaussiana, onde a área é equacionada com a altura dividida pela metade da largura da base 2s.

Os registradores fornecidos com vários cromatógrafos a gás comerciais contêm integradores mecânicos embutidos, os quais imprimem diretamente ao longo das margens do gráfico uma série de dentes proporcionais em frequência à área sob a curva. Contendo os dentes associados a um pico, teremos uma medida da quantidade de substância correspondente.

A cromatografia gasosa pode desempenhar um papel valioso em combinação com qualquer outra técnica instrumental que possa receber amostras gasosas ou líquidas voláteis e que seja compatível em velocidade. As mais importantes são a espectrometria de massa e a espectrometria de infravermelho. A espectrometria de microonda é mais apropriada uma associação semelhante com a CG.

Figura 1.11 - Uso combinado da cromatografia gasosa e da espectrometria de massa no estudo de isômeros ópticos. Electronic Associates, Inc.

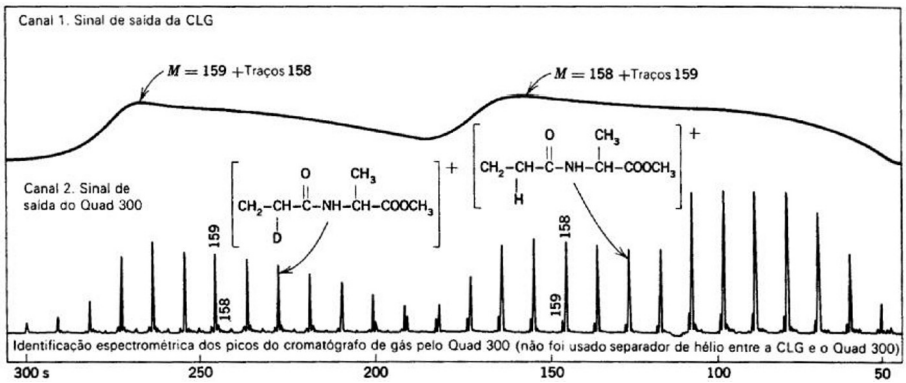


Tabela 1.4 - Resinas de troca iônica para cromatografia*.

Classe de resina	Natureza da resina	Intervalo de pH efetivo	Aplicações cromatográficas
1. Trocadora de cátions fortemente ácida	Poliestireno sulfonado	1-14	Fracionamento de cátions; separações inorgânicas; lantanídeos; vitaminas B; peptídeos; aminoácidos.
2. Trocadora de cátions fracamente ácida	Polimetacrilato carboxílico	5-14	Fracionamento de cátions; separações bioquímicas; elementos de transição; aminoácidos; bases orgânicas; antibióticos.
3. Trocadora de ânions fortemente básica	Poliestireno-amônio quaternário	0-12	Fracionamento de ânions; halogênios; alcalóides; complexos de vitamina B; ácidos graxos.
4. Trocadora de ânions fracamente básica	Poliamina-poliestireno ou fenolformaldeido	0-14	Fracionamento de complexos aniônicos metálicos; ânions de valências diferentes; aminoácidos; vitaminas.

**Valores para resinas Amberlite, Rohn & Haas Co.*

Figura 1.12 - Separação de vários metais de transição por troca iônica com uma resina de troca aniônica, Dowex 1, aluída com HCl sucessivamente mais diluído ().*Journal of the American Chemical Society*.

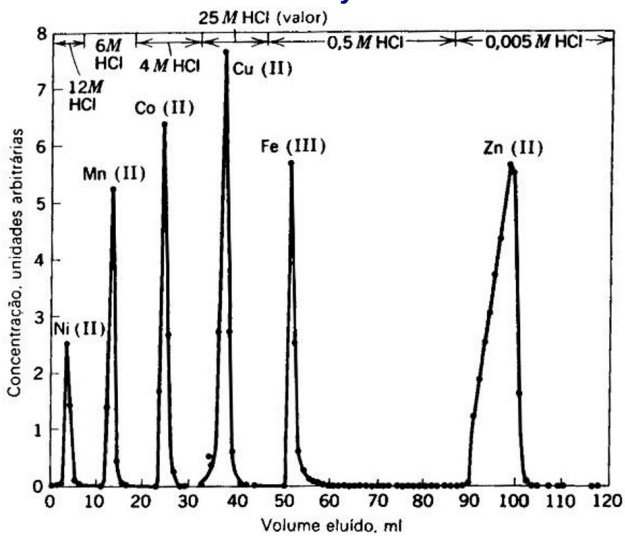
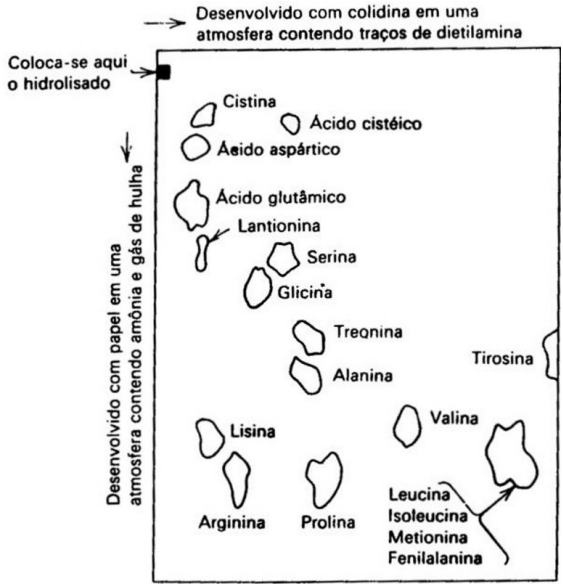


Figura 1.13 - Cromatografia bidimensional em papel de um hidrolisado de proteínas de lã. Colocou-se uma gota da mistura próxima do canto, como marcado; prendeu-se o papel pelo lado de maior comprimento e desenvolveu-se o cromatograma com S-colidina. Então o papel foi secado e pendurado pelo lado mais curto e, posteriormente, desenvolveu-se o cromatograma com fenol. Foi novamente secado e pulverizado com ninidrina e aquecido. Pôde-se separar o grupo dos aminoácidos não-resolvidos no canto direito inferior se acolidina e o fenol fossem substituídos por álcool benzílico e butanol, mas, aí, os grupos ácidos se misturam (Endeavour).



Além da técnica do solvente ascendente; também é possível realizar uma separação cromatográfica em papel com solvente descendente. Pendura-se o papel em um tanque com o solvente e mantém-se o conjunto em um recipiente fechado, onde se satura o ar com vapor do solvente, para evitar a evaporação. Os cromatogramas em papel podem-se traduzir quantitativamente em um gráfico de absorbância óptica em função da posição da mancha no papel, medindo-se a transmissão de comprimentos de onda selecionados diretamente através do papel. Planejaram-se vários fotômetros de filtro especificamente para essa aplicação; além disso, dispõe-se de adaptadores prendedores de papel para vários espectrofotômetros comerciais.

Em circunstâncias especiais, podemos usar outros métodos físicos para localizar e medir as manchas, tanto no papel como nas colunas. Usou-se a oscilometria para seguir a separação de ácidas orgânicas. O exame da radiatividade com ou sem a adição de traçadores é uma técnica importante.

Cromatografia líquida

O conceito de cromatografia líquida abrange uma diversidade de técnicas de separação - como a cromatografia líquido-sólida, a líquido-líquido, a cramotografia de troca iônica e acromatografia por permeação de gel – todas como envolvimento de uma fase móvel líquida. A cromatografia líquida em coluna clássica caracteriza-se pelo uso de colunas de vidro com diâmetros relativamente grandes, recheadas pela fase estacionária finamente dividida, com a fase móvel percolando as colunas pela ação da gravidade. Embora se tenham conseguido muitas separações notáveis, as separações são, em geral lentas e o exame das frações recuperadas (mediante técnicas químicas ou espectroscópicas, por exemplo) pode ser tedioso. O desenvolvimento da cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE, sigla inglesa HPLC) permitiu que a cromatografia líquida atingisse a grande êxito da cromatografia em fase gasosa.

Acromatografia líquida de alta eficiência é, em alguns aspectos, mais versátil do que a cromatografia gasosa, pois (a) não está limitada a amostras voláteis e termicamente estáveis e (b) é mais ampla a escolha das fases móvel e estacionária.

- TIPOS DE CROMATOGRAFIA LÍQUIDA

Cromatografialíquido-sólido (CLS)

Este processo, muitas vezes denominado cromatografia por adsorção, está baseada nas interações do soluto com os centros ativos fixos de um adsorvente sólido, finamente dividido, que é a fase estacionária. O adsorvente, que pode rechear uma coluna ou estar espalhada sobre uma placa, é em geral um sólido ativo, com grande área superficial, como a alumina, o carvão ou a sílica gel, entre os quais o último é o mais amplamente utilizado.

Em geral, os compostos mais bem separados pela CLS são os solúveis em solventes orgânicos e não-ionógenos. Os compostos solúveis em água e não-ianógenos são mais bem separados mediante a cromatografia com fases invertidas ou a cromatografia com fase ligada.

Cromatografia líquido-líquido (CLL)

Este tipo de cromatografia é semelhante, em princípio, à extração por solvente e se baseia na distribuição das moléculas do soluta entre duas fases líquidas imiscíveis, de acordo com as solubilidades relativas. O meio de separação é constituído por um suporte inerte (por exemplo, sílica gel) que retém uma fase líquida (a fase estacionária), e a separação se faz mediante a passagem da fase móvel sobre a estacionária. Esta pode estar na forma de uma coluna recheada, ou de uma camada fina sobre vidro ou de uma tira de papel.

É conveniente dividir a CLL em duas categorias, com base nas polaridades relativas das fases estacionária e móvel. O termo “CLL normal” se usa quando a fase estacionária é polar e a fase móvel apolar.

Na cromatografia com fases invertidas (sigla inglesa RPC), no entanto, a fase estacionária e apolar e a fase móvel polar; a ordem de eluição dos solutos é, comumente, a ordem inversa da que se observa na CLL normal, a cromatografia de par iônico, que é em essência um processo de partição análogo ao dos sistemas de associação iônica usados na extração por solvente. Neste processo as espécies de interesse associam-se a um contra-íon de carga oposta, contra-íon que é escolhido de modo a conferir solubilidade, num solvente orgânico, ao par iônico que se forma. A técnica pode ser usada com ampla variedade de compostos ionizáveis, mas especialmente com os

que formam íons apróticos grandes, os compostos de amônio quaternário, por exemplo, e com os compostos como os aminoácidos, que são difíceis de extrair na forma descarregada.

Cromatografia com fase ligada

Para superar alguns problemas da CLL convencional, como a perda da fase estacionária que está sobre o material do suporte, pode-se ligar quimicamente esta fase àquele material. Esta forma de cromatografia líquida, na qual fases monoméricas e poliméricas ligam-se a uma grande diversidade de materiais de suporte, é denominada “cromatografia com fase ligada”.

Cromatografia por permeação de gel (de exclusão)

Este tipo de cromatografia líquida permite a separação das substâncias em virtude dos respectivos tamanhos e formas moleculares.A fase estacionária da cromatografia por permeação de gel é constituída por materiais porosos com os tamanhos dos poros estreitamente controlados; o mecanismo primário da retenção das moléculas do soluto é o da diferença da penetração (ou da permeação) de cada molécula do soluto no interior das partículas do gel. As moléculas que forem muito grandes serão efetivamente excluídas de certas aberturas da rede do gel e passarão pela coluna principalmente através do volume líquido intersticial. As moléculas menores podem entrar no interior das partículas do gel, de acordo com os respectivos tamanhos e com a distribuição dos tamanhos dos poros que lhessão oferecidos, e são retidas com maior intensidade.

Os materiais que se usaram originalmente como fases estacionárias na cromatografia por permeação de gel foram xerogéis do tipo poliacrilamida (Bio-Gel) e dextrano reticulado (Sephadex). No entanto, os géis semi-rígidos não suportam as pressões elevadas da CLAE, e as fases estacionárias modernas são constituídas por micropartículas de copolímeros de estireno-divinil-benzeno (Ultrastyragel), de sílica ou de vidro poroso.

As extensas aplicações analíticas da cromatografia por permeação de gel cobrem materiais orgânicos e inorgânicos. Embora sejam muitas as aplicações da cromatografia por permeação de gel a moléculas inorgânicas e orgânicas simples, a técnica foi principalmente aplicada a estudos de moléculas bioquímicas complexas ou de moléculas com elevada polimerização.

- ANÁLISE QUANTITATIVA

A análise quantitativa pela CLAE exige que se estabeleça uma relação entre a grandeza do sinal do detector e a concentração do soluto na amostra; a primeira grandeza pode ser medida ou pela área do pico correspondente ou pela altura do mesmo pico. As medidas da área do pico são as preferidas quando o escoamento da coluna pode ser controlado precisamente, pois a área do pico é relativamente independente da composição da fase móvel. Podem-se usar métodos manuais para o cálculo das áreas dos picos, mas se preferem integradores computadorizados para o tratamento dos dados cromatográficos e este equipamento constitui, nos dia de hoje, com frequência, parte da unidade instrumental. Se as áreas dos picos forem medidas com um integrador, este imprime o tempo de retenção de cada pico juntamente com um número que é proporcional à área do pico. A percentagem de cada composto na mistura pode então ser calculada com base na normalização da área, isto é, exprimindo-se a área de cada pico como uma fração percentual da área total de todos os picos no cromatograma. Porém, como a resposta do detector será possivelmente diferente para os diversos componentes da mistura, é essencial corrigir a área de cada pico antes de se fazer a normalização das áreas; consegue-se isto mediante os fatores de resposta relativa do detector.

- CROMATOGRAFIA EM CAMADA FINA

A diferença importante entre a cromatografia em camada fina (CCF) e a cromatografia líquida de alta eficiência é uma diferença da técnica prática e não dos fenômenos físicos (adsorção, partição etc.) sobre os quais se baseia. Assim, na CCF a fase estacionária é constituída por uma camada fina de solvente (por exemplo, sílica gel ou pó de celulose) que reveste um material de suporte, rígido e inerte, como uma chapa de vidro ou uma folha de plástico, de modo que o processo de separação ocorre numa superfície plana, essencialmente bidimensional. Nos laboratórios analíticos, a técnica análoga dacromatografia em papel foi largamente superada pela CCF, especialmente depois do advento das placas finas revestidas por celulose. Embora a CCF seja muito usada para a análise qualitativa, não proporciona, em geral, informação quantitativa de precisão e exatidão elevadas. As modificações na prática da CCF levaram, no entanto, a desempenho melhorado, tanto em termos das separações quanto em termos das medições quantitativas; estes

desenvolvimentos são conhecidos como a cromatografia em camada fina de alta eficiência (CCFAE).

Têm papel importante, na cromatografia em camada fina moderna, os instrumentos oferecidos no comércio para a análise quantitativa in situ, baseada em medições fotométricas diretas. Embora existam instrumentos com feixe duplo, a operação com um feixe simples, num só comprimento de onda, é a mais usada na CCFAE, pois a qualidade e a homogeneidade das placas são em geral muito boas.

A cromatografia em camada fina de alta eficiência tem a sua maior aplicação nas áreas da análise clínica (por exemplo, análise de drogas no sangue) e na análise ambiental.

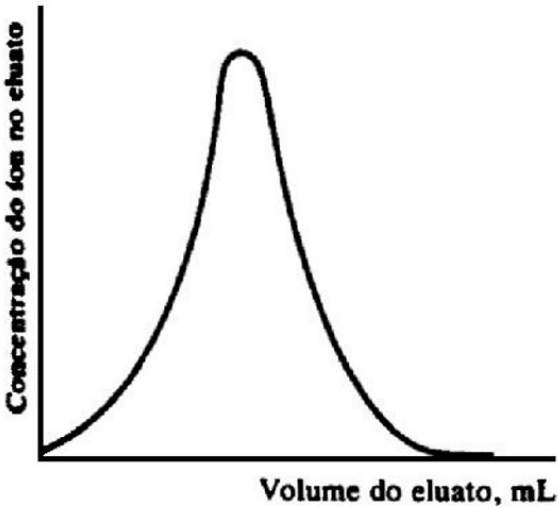
Cromatografia de Troca Iônica

Quando uma mistura de dois ou mais cátions, B, C etc., passa através de uma coluna trocadora de íons, se as quantidades destes íons forem pequenas em comparação com a capacidade total da coluna para os íons, será possível recuperar os íons absorvidos, separada e consecutivamente, mediante uma solução de regeneração (ou de eluição) apropriada. Se o cátion B estiver mais firmemente ligado à resina que o cátion C, então todo o C presente fluirá pela base da coluna antes de haver a libertação de qualquer B, desde que a coluna seja suficientemente comprida e que os outros fatores experimentais sejam favoráveis a esta separação particular. Esta técnica de separação é denominada, às vezes, cromatografia de troca iônica. O seu sucesso mais espetacular foi o da separação de misturas complexas de substâncias muito parecidas, como aminoácidos e lantanídeos.

O processo de remoção dos íons absorvidos é conhecido como eluição; a solução empregada é o eluente e a solução resultante da eluição é o eluato. O líquido que entra na coluna de troca iônica é o afluente e o líquido que sai da coluna é convenientemente denominado o efluente. Se uma solução de um eluente apropriado passar através de uma coluna carregada por um íon B, o curso da reação pode ser acompanhado pela análise contínua da solução efluente. Plotando-se a concentração do B, em sucessivas alíquotas do eluato, contra o volume do eluato, obtém-se uma curva de eluição como a que está na figura 1.14. Observa-se que praticamente todo o B está contido

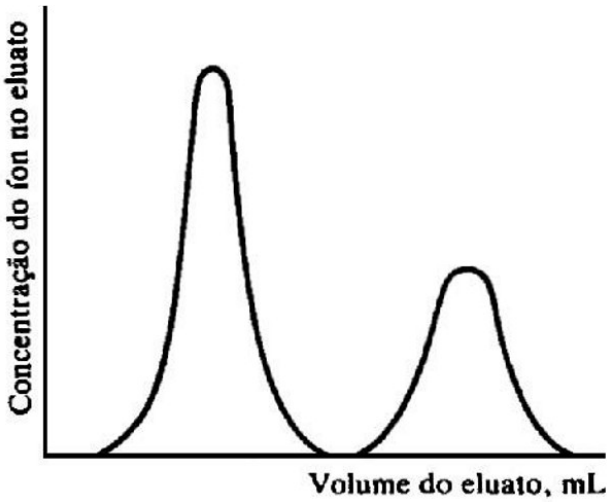
num certo volume do líquido e também que a concentração do B passa por um máximo.

Figura 1.14 - Curva de eluição.



Se a coluna de troca iônica estiver carregada por diversos íons de cargas elétricas semelhantes B, C ete, as curvas de eluição de cada íon podem ser obtidas mediante o uso de eluentes apropriados. Quando as curvas de eluição estiverem suficientemente afastadas, como na figura 1.15, a separação quantitativa é possível. Consegue-se uma separação incompleta quando as curvas de eluição se sobrepõem. Nos casos ideais, as curvas se aproximam de uma distribuição gaussiana (normal) e um afastamento significativo em relação a esta distribuição pode indicar ou técnica defeituosa, ou condições operacionais da coluna ruins, ou ambas as coisas.

Figura 1.15 - Curvas de eluição.



A taxa em que dois constituintes se separam na coluna é determinada pela razão entre os dois coeficientes de distribuição correspondentes, definindo-se o coeficiente de distribuição ponderal conforme a Equação 1.11:

$$K_d = \frac{\text{Quantidade do soluto na resina}}{\text{Peso da resina, g}} \div \frac{\text{Quantidade do soluto na solução}}{\text{Volume da solução, mL}} \quad \text{(Equação 1.11)}$$

O coeficiente de distribuição pode ser determinado por uma sucessão de experiências em que uma pequena e conhecida quantidade da resina é agitada com uma solução que contém uma concentração conhecida do soluto, seguida pela análise das duas fases, depois de o equilíbrio ter sido atingido. O fator de separação α, é usado como medida da separação cromatográfica possível e é dado pela Equação 1.12.

$$\alpha = K_{d1} / K_{d2} \quad \text{(Equação1.12)}$$

Onde K_{dl} e K_{d2} são os coeficientes de distribuição dos dois constituintes. Quanto mais diferente da unidade for α, mais fácil será a separação. Na prática normal de laboratório, uma indicação segura é a de a separação quantitativa ser possível quando a for maior que 1,2 ou menor que 0,8.

Existe uma importante relação entre o coeficiente de distribuição e o volume de eluente ($V_{máx}$) necessário para se atingir a concentração máxima de um íon eluído no efluente. Esta relação pode ser verificada na Equação 1.13:

$$V_{máx}=K_a\ V_0+V_0 \qquad \text{(Equação1.13)}$$

Onde V_0 é o volume de líquido nos interstícios dos grãos de resina. Se os grãos forem esferas de tamanho uniforme e estiverem recheando compactamente a coluna, V_0 é aproximadamente igual a 0,4 vez o volume total do leito V_b· A fração de vazios da coluna V_0/V_b pode ser também determinada experimentalmente, ou calculada a partir de dados de densidade. O coeficiente de distribuição volumar é também um parâmetro útil para os cálculos cromatográficos e se define como:

$$D = \frac{\text{Quantidade do íon em 1 mL do leito da resina}}{\text{Quantidade do íon em 1 mL do volume intesticial}} \qquad \text{(Equação 1.14)}$$

Este coeficiente está relacionado com o coeficiente de distribuição ponderal (K_d) conforme a Equação 1.15:

$$D_v = K_d\beta \qquad \text{(Equação 1.15)}$$

Onde, β é a fração de vazios da columa assentada.

O coeficiente volumar também se relaciona com $V_{máx}$ pela conforme verificado na Equação 1.16.

$$V_{máx} = V_b\ (D_v+\beta) \qquad \text{(Equação1.16)}$$

- CROMATOGRAFIA DE ÍONS

A cromatografia de íons (sigla inglesa IC) é uma técnica que emprega, de maneira nova, alguns princípios bem estabelecidos da troca iônica e permite que a condutância elétrica seja usada para a detecção e a determinação quantitativa dos íons em solução, depois da separação. Em virtude de a condutância elétrica ser uma propriedade comum a todas as espécies iônicas em solução, um detector de condutividade tem como é evidente, o potencial de ser um monitor universal de todas as espécies iônicas.

Uma característica da cromatografia de troca iônica é, naturalmente, a de se usarem soluções iônicas como eluentes, de modo que as espécies eluídas estão presentes num eletrólito suporte.

A cromatografia de íons permite a determinação de espécies iônicas inorgânicas e orgânicas, muitas vezes em concentrações de 50 mg L^{-1} (ppb) ou menos. Em virtude de o tempo de análise ser curto (frequentemente menos que 20 minutos) e de os volumes da amostra serem menores que 1 mL, a

cromatografia de íons é uma técnica rápida e econômica. Encontra aplicações crescentes em várias e diferentes áreas da análise química, particularmente para a determinação quantitativa de ânions.

Na figura 1.16 está o fluxograma da forma básica da cromatografia de íons, que ilustra os requisitos de uma análise simples de ânions. A instrumentação usada na cromatografia de íons não difere significativamente da usada na cromatografia líquida de alta eficiência.

Coluna separadora

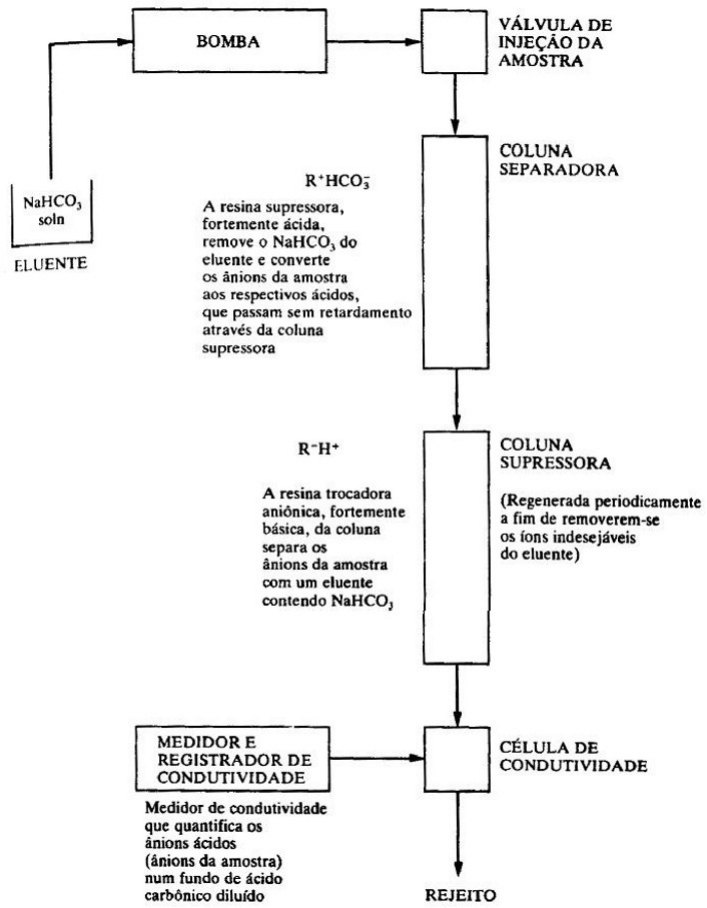
A capacidade específica da coluna separadora se mantém baixa mediante resinas de baixa capacidade. Estas resinas são estáveis num amplo intervalo de pH e a este respeito são superiores às resinas peliculares baseadas em vidro ou em sílica.

Coluna supressora

Quando se usa a condutância elétrica para detectar os íons da amostra no efluente das colunas, é necessário que se tenha um eluente com baixa condutividade. A função da coluna supressora é a de converter os íons do eluente em espécies que contribuam para uma condutância baixa ou nula. Os eluentes de baixa concentração usados para separar os íons da amostra na coluna separadora permitem seja analisado um número substancial de amostras (nos casos típicos, cerca de 50), antes de a coluna supressora esta completamente esgotada. Como é evidente, uma consideração prática importante é a necessidade de minimizar a frequência da regeneração da coluna supressora e, por esta razão, a capacidade específica da coluna se faz tão grande quanto possível mediante resinas com reticulação de moderada a alta. Alguns instrumentos têm duas colunas supressoras em paralelo, o que permite seja uma coluna regenerada enquanto a outra está em operação do sistema cromatográfico simples para ânions que usa um detector de condutividade, mas não precisa de coluna supressora.

A baixa condutância do eluente elimina a necessidade da coluna supressora e os ânions separados podem ser detectados pela condutância elétrica. Em geral, a cromatografia de íons sem supressão é uma ordem de grandeza menos sensível que o modo com supressão.

Figura 1.16 - Fluxograma da cromatografia de íons (análise de ânions).



Embora a condutância elétrica tenha sido muito usada para detectar íons, na cromatografia de íons, o alcance da técnica foi consideravelmente ampliado pelo uso de outros tipos de detectores.

Detectores que empregam princípios eletroquímicos:

Detectores condutimétricos: A condutância é uma propriedade fundamental dos íons em solução que proporciona uma técnica ideal para monitorar as separações de troca iônica em virtude da sua resposta universal e linear. E o modo de detecção ótimo de ânions ácidos fortes ($pK_a < 7$), oferecendo alta sensibilidade na ausência de eletrólito de fundo.

Detectores amperométricos: Este tipo de detector pode ser usado para detectar íons que são eletroquimicamente ativos, mas que não são detectados com facilidade pelas medições de condutância, como por exemplo, os ânions de ácidos fracos como CN, HS (pK_a> 7).O detecto possui, comumente, eletrodos de prova permutáveis, de prata ou de platina, e pode ser usado isoladamente (não havendo necessidade de supressão) ou simultaneamente com o detector de condutividade.

Detectores baseados nas técnicas comprovadas de absorção e de emissão ópticas:

Detectores espectrofotométricos. A operação dos detectores espectrofotométricos está baseada na absorbância de luz monocromática pelo efluente da coluna de acordo com a Lei de Lambert-Beer. Uma vez que a maior parte das espécies orgânicas tem uma absorção significativa na região UV do espectro, estes detectores têm amplas aplicações. A sensibilidade depende, como é evidente, do grau de absorção da amostra no comprimento de onda de absorção máxima, mas limites de detecção na faixa de poucos nanogramas (ou mesmo na de subnanogramas) podem ser atingidos em condições favoráveis.

Detectores de fluorescência. Embora somente pequena fração dos compostos inorgânicos e orgânicos seja naturalmente fluorescente, e a sensibilidade e a seletividade intrínsecas da detecção por fluorescência oferecem vantagens significativas. O desenvolvimento de procedimentos apropriados de modificação química, antes e depois da passagem pela coluna, estimulou a aplicação da detecção por fluorescência na análise de traços de espécies não-fluorescentes ou fracamente fluorescentes.

A cromatografia de íons tem sido aplicada com êxito na análise quantitativa de íons em muitos tipos diferentes de amostras industriais e ambientais. A técnica evidenciou-se valiosa na análise microelementar, como, por exemplo, na determinação do enxofre, do cloro, do bromo, do fósforo e do iodo como heteroátomos de amostras sólidas.

- TROCA DE ÍONS EM SOLVENTES ORGÂNICOS E AQUOSO-ORGÂNICOS

As investigações dos sistemas aquosos evidenciaram muitas dos princípios fundamentais da troca de íons e também proporcionaram aplicações

úteis. O alcance do processo de troca iônica, no entanto, foi ampliado pela adoção de sistemas solventes orgânicos ou mistos aquoso-orgânicos.

Os solventes orgânicos, usados em geral, são compostos oxo do tipo álcool, cetona e ácido carboxílico, com constantes dielétricas abaixo de 40, nos casos gerais. Os cátions e os ânions devem emparelhar-se, nestes solventes, mais fortemente do que na água, e este fator, em si mesmo, deverá alterar a seletividade da resina. Além de influenciar estas forças puramente eletrostáticas, a presença do solvente orgânico pode realçar a tendência de o cátion formar complexos com ligantes aniônicos ou de outro tipo, modificando assim o seu comportamento na troca de íons. Nos solventes mistos, aquoso-orgânicos, a grandeza destes efeitos será dependente, como é claro, da proporção de solvente orgânico presente.

As resinas de troca iônica são sistemas osmóticos que incham em virtude de o solvente entrar na resina. Quando se usam sistemas de solventes mistos, ocorre a possibilidade de osmose preferencial, e mostrou-se que as fases das resinas catiônicas fortemente ácidas, e das aniônicas fortemente básicas, tendem a ser predominantemente aquosas, enquanto a solução circundante é predominantemente orgânica. Este efeito (sorção preferencial da água pela resina) cresce à medida que a constante dielétrica do solvente orgânico diminui.

Uma consequência interessante de sorção seletiva é a do aparecimento de condições na cromatografia de partição que acentuam os fatores de separação normais da troca de íons. Este aspecto foi utilizado para a separação de íons inorgânicos no método combinado “troca iônica-extração por solvente” (sigla inglesa CISE).

- RESINAS DE TROCA IÔNICA QUELANTES

O uso de agentes de complexação em solução, a fim de acentuar a eficiência da separação de misturas de cátions (por exemplo, de lantanídeos), com as resinas trocadoras de cátions e de ânions, é um uso bem fundamentado. Outro modo de aplicação da formação de complexo, no entanto, é o uso de resinas quelantes que são trocadoras de íons e nas quais foram incorporados e ligados à matriz da resina vários grupos quelantes (por exemplo, dimetilglioxima e ácido iminodiacético).

Uma importante característica dos trocadores de íons quelantes é a maior seletividade que oferecem, em comparação com o tipo convencional de trocador de íons. A afinidade de um íon metálico particular para certa resina quelante depende principalmente da natureza do grupo quelante, e o comportamento seletivo da resina está baseado, em grande parte nas estabilidades diferentes dos complexos metálicos formados na resina, em diversas condições de pH.

É apropriado mencionar aqui o uso das resinas quelantes para a cromatografia com troca de ligante que é uma técnica útil para a pré-concentração e a separação de compostos que formam complexos ou adutos com os íons metálicos. Os ligantes potenciais como, por exemplo, animais, aminoácidos, álcoois polídricos, são sorvidos das soluções (ou de gases) e a separação ocorre em virtude das diferenças entre as estabilidades dos complexos do metal com os ligantes. Conseguem-se, com esta fundamentação, capacidades e seletividades elevadas. Exemplos da aplicação da cromatografia com troca de ligantes são:

1. A separação e a determinação quantitativa de anfetaminas e de compostos semelhantes.

2. A concentração e a separação de aminoácido sem soluções salinas.

- TROCADORES DE ÍONS LÍQUIDOS

Os processos de troca iônica que envolve resinas trocadoras ocorrem entre uma fase sólida e uma fase líquida, enquanto no caso de trocadores de íons líquidos o processo ocorre entre duas soluções imiscíveis. Os trocadores de íons líquidos são ácidos e bases de peso molecular elevado, com pequena solubilidade na água e grande solubilidade em solventes imiscíveis com a água. Assim, uma solução de uma base insolúvel na água, num solvente imiscível com a água, pode ser usada como um trocador de ânions; analogamente, uma solução de um ácido insolúvel em água pode atuar como um trocador de cátions dos íons em solução aquosa.

Gravimetria

Análise Gravimétrica

A análise gravimétrica, ou análise quantitativa ponderal, é o processo de isolar e de pesar um elemento, ou um composto definido de um elemento, na forma mais pura possível. O elemento, ou o composto, é separado de uma amostra pesada da substância sujeita à análise. Uma grande parte das determinações na análise gravimétrica refere-se à transformação do elemento, ou do radical a ser determinado, um composto estável e puro, que possa ser convertido, com facilidade, numa forma apropriada para a pesagem. O peso do elemento, ou do radical, pode então ser calculado facilmente a partir do conhecimento da fórmula do composto e das massas atômicas relativas dos elementos constituintes.

A separação do elemento, ou do composto que o contém, pode ser efetuada de diversas maneiras, e as mais importantes dentre elas são: (a) métodos de precipitação; (b) métodos de volatilização ou de evolução; (c) métodos eletroanalíticos; e (d) métodos de extração e cromatográficos.

E conveniente mencionar, neste estágio, as razões de se continuar a adotar a análise gravimétrica apesar da desvantagem de ser, em geral, muito demorada. As vantagens oferecidas pela análise gravimétrica são:

a) É exata e precisa quando se usam as balanças analíticas modernas.

b) É fácil controlar as possíveis fontes de erro, pois os filtrados podem ser ensaiados para verificar se a precipitação foi completa, e os precipitados podem ser examinados em busca da presença de impurezas.

c) Tem a importante vantagem de ser um método absoluto, isto é,um método que envolve a medição direta sem a necessidade de qualquer forma de calibração.

d) As determinações podem ser feitas com aparelhos relativamente baratos, sendo um forno de mufla e, em casos mais dispendiosos, os cadinhos de platina.

Duas aplicações gerais da análise gravimétrica são:

a) A análise de padrões a serem usados na verificação ou na calibração de técnicas instrumentais, ou em ambas.

b) As análises que exigem elevada exatidão, embora a natureza demorada da gravimetria limite esta aplicação a um pequeno número de determinações.

Métodos de precipitação

Estes métodos são talvez os mais importantes de que trata a análise gravimétrica. O constituinte a ser determinado é precipitado da solução numa forma que seja tão pouco solúvel que não haja perda apreciável quando o precipitado for separado por filtração e pesado. Os seguintes fatores determinam o êxito de uma análise por precipitação.

1. O precipitado deve ser tão insolúvel que não haja perdas apreciáveis quando for recolhido por filtração. Na prática isto significa, usualmente, que a quantidade que permanece em solução não excede ao mínimo perceptível pela balança analítica comum, ou seja, 0,1mg.

2. A natureza física do precipitado deve ser tal que possa ser separado da solução por filtração e possa ser lavado até estar isento de impurezas solúveis. Estas condições exigem que as partículas tenham um tal tamanho que não passem através do meio filtrante e que as dimensões das partículas não sejam afetadas (pelo menos não sejam diminuídas) pelo processo de lavagem.

3. O precipitado tem que ser conversível a uma substância pura de composição química definida; consegue-se esta conversão ou por calcinação ou por uma operação química simples, como a evaporação num solvente apropriado.

O fator 1 depende da inteireza da precipitação, como já se analisou no estudo do princípio do produto de solubilidade e da influência, sobre a solubilidade de um precipitado, (I) de um sal comum íon comum, (II) de sais sem íon comum, (III) de ácidos e de bases e (IV) da temperatura.

Admitiu-se, ao longo do estudo, que o composto separado da solução era quimicamente puro; este não é, porém, sempre o caso. A pureza do precipitado depende, entre outras coisas, das substâncias presentes na solução antes e também depois da adição do reagente e das condições experimentais exatas da precipitação. A fim de entender a influência destes e de outros fatores, será necessário apresentar um relato resumido das propriedades dos colóides.

Os problemas que aparecem com alguns precipitados incluem a coagulação, ou floculação, de uma dispersão coloidal de sólido finamente dividido, a fim de possibilitar a filtração e impedir a repeptização na lavagem do precipitado. As precipitações se fazem, usualmente em bécheres de vidro resistente, e a solução do precipitante é adicionada lentamente (por exemplo, mediante uma pipeta, uma bureta ou um funil com torneira), agitando-se eficientemente a solução com a diluição conveniente. A adição deve sempre ser feita sem projeção, o que se consegue deixando a solução do reagente escorrer pela parede do bécher ou do vaso de precipitação. Em geral basta um excesso moderado de reagente; um excesso muito grande pode levar ao aumento da solubilidade ou à contaminação do precipitado. Depois de o precipitado decantar, deve-se sempre adicionar algumas gotas do precipitante para verificar a ocorrência de precipitação extra. Como regra geral, não se filtra os precipitados imediatamente depois de terem sido formados. A maioria dos precipitados, exceto os definitivamente coloidais - como o hidróxido de ferro (III) - precisa de maior ou menor digestão a fim de completar-se a precipitação e de todas as partículas atingirem tamanho suscetível de filtração. Em alguns casos a digestão se faz deixando-se o bécher descansar, com o precipitado em contato com a água-mãe, na temperatura ambiente, durante 12 a 24 horas; em outro, casos, quando se pode elevar a temperatura, a digestão se faz nas vizinhanças da temperatura de ebulição da solução. Para o aquecimento, usam-se placas de aquecimento, banhos de água ou até uma chama baixa, evitando as projeções do líquido; em todos os casos, o bécher deve estar coberto por um vidre de relógio com a face convexa para baixo. Quando a solubilidade do precipitado for apreciável, pode ser indispensável deixar a solução atingir a temperatura ambiente antes da filtração.

Filtração

Esta operação é a separação do precipitado da água-mãe com o objetivo de conseguir-se o precipitado e o meio filtrante quantitativamente livres da solução. Os meios adotados para a filtração são: (1) papel de filtro; (2) placas de frita porosa de vidro resistente, como por exemplo, Pyrex (cadinhos filtrantes de vidro sinterizado), de sílica (cadinhos filtrantes de Vitreosil) ou de porcelana (cadinhos filtrantes de porcelana).

A escolha de um meio filtrante será controlada pela natureza do precipitado (o papel de filtro é especialmente apropriado para precipitados gelatinosos) e também pela questão do custo. As limitações dos diversos meios filtrantes estão expostas nas considerações seguintes.

Lavagem de precipitados

A maior parte dos precipitados é obtida na presença de um ou mais de um composto solúvel. Em virtude de estes compostos não serem, em muitos casos, voláteis na temperatura em que o precipitado sofre a secagem final, é preciso lavar o precipitado a fim de remover o material estranho tão completamente quanto possível. O volume de líquido de lavagem, necessário para remover o material estranho, deve ser o menor possível, pois nenhum precipitado é absolutamente insolúvel. Devem-se fazer ensaios qualitativos para verificar a remoção de impurezas, usando pequenos volumes da solução de lavagem filtrada. Além disso, é mais eficaz lavar com diversas parcelas de líquido de lavagem, esgotando o líquido completamente entre cada duas lavagens, do que lavar com uma ou duas parcelas volumosas do líquido, ou do que adicionar o líquido de lavagem enquanto ainda houver solução no filtro. O líquido de lavagem ideal deve atender, tanto quanto possível, às seguintes condições:

1. Não ter ação solvente sobre o precipitado, mas dissolver com facilidade as substâncias estranhas.
2. Não ter ação dispersora sobre o precipitado.
3. Não formar produto volátil ou insolúvel como precipitado.
4. Ser facilmente volatilizado na temperatura de secagem do precipitado.

5. Não conter substância que tenha a possibilidade de interferir com as determinações subsequentes no filtrado.

Na maioria dos casos especialmente se o precipitado decantar com rapidez ou for gelatinoso, pode-se fazer lavagem por decantação.

Em todos os casos é necessário fazer um ensaio para verificar se a lavagem foi completa; para isto, coleta-se uma pequena amostra da solução de lavagem, depois que se estima ter sido removida a maior parte das impurezas, e efetua-se o ensaio qualitativo apropriado. Quando a filtração for feita sob sucção, coloca-se um pequeno tubo de ensaio sob o funil que suporta o cadinho filtrante.

Secagem e calcinação de precipitados

Depois de um precipitado ter sido filtrado e lavado, este deve ser levado a composição constante antes de ser pesado. O tratamento a ser adotado depende da natureza do precipitado e também da natureza do meio filtrante; este tratamento consiste na secagem ou calcinação do precipitado. O termo a ser empregado depende da temperatura em que o precipitado for aquecido. Não há, no entanto, uma temperatura definida abaixo da qual ou acima da qual, o precipitado será seco ou calcinado. O significado será apropriadamente explicitado, para os nossos objetivos, se designarmos como secagem a operação efetuada abaixo de 250°C (temperatura máxima que se atinge com facilidade nas estufas usuais de secagem, elétricas e com controle termostático) e como calcinação a operação efetuada acima de 250°C até 1200°C. Os precipitados que sofrerão secagem deverão ser coletados em papel de filtro ou em cadinhos filtrantes de vidro sinterizado ou de porcelana. Os precipitados que sofrerão calcinação deverão ser coletados em papel de filtro, em cadinhos filtrantes de porcelana ou em cadinhos filtrantes de sílica. A calcinação se faz colocando-se o cadinho numa cápsula especial de ignição e aquecendo-se com um combustor apropriado; ou então, o cadinho (e na realidade qualquer tipo de cadinho) pode ser colocado num forno de mufa com calefação elétrica, equipado com um pirômetro e dispositivo de controle da temperatura.

É necessário levar em conta a informação proporcionada pela análise termogravimétrica no que se refere ao intervalo de temperatura em que o precipitado pode ser aquecido para ter uma composição determinada.

A curva termogravimétrica, em alguns casos, é influenciada pelas condições experimentais da precipitação e que mesmo quando a curva obtida não for horizontal será possível ter uma pesagem apropriada num certo intervalo de temperatura. Apesar disto, os termogramas proporcionam dados valiosos sobre o intervalo de temperatura dentro do qual um precipitado tem uma composição constante, nas condições em que a análise termogravimétrica tiver sido feita; estes dados proporcionam, no mínimo, um guia para a temperatura em que um precipitado deve ser seco e aquecido com objetivos quantitativos, mas deve-se dispensar a devida atenção às propriedades químicas gerais da fôrma que estiver sendo pesada.

Embora os precipitados que exijam calcinações sejam usualmente recolhidos em cadinhos filtrantes de porcelana ou de sílica, existem ocasiões em que se usa papel de filtro e, por isso, é necessário descrever o método a ser adotado nestes casos. A técnica exata dependerá de o precipitado poder ou não ser calcinado com segurança em contato com o papel de filtro. Deve-se recordar que alguns precipitados, como o sulfato de bário podem ser reduzidos ou modificados, em contato com o papel de filtro ou com seus produtos de decomposição.

Métodos de volatilização

Os métodos de volatilização, ou de desprendimento, dependem, essencialmente, da remoção de constituintes voláteis. Isto se pode conseguir de diferentes formas: (1) pela calcinação ao ar ou em corrente de gás inerte; (2) pelo tratamento com um reagente químico que torna volátil o constituinte que se deseja; e (3) pelo tratamento com um reagente químico que torna involátil o constituinte que se deseja. A substância volatilizada pode ser absorvida numa quantidade pesada de um meio apropriado, quando a determinação for uma determinação direta, ou então se determina o peso de resíduo remanescente da volatilização de um componente e calcula-se a proporção do constituinte a partir da perda de peso; este método é um método indireto.

A determinação da umidade ligada superficialmente, ou da água de cristalização de compostos hidratados, por exemplo, pode ser feita simplesmente pelo aquecimento da substância até uma temperatura conveniente e pesagem do resíduo. As substâncias que se decompõem no aquecimento podem ser estudadas com maior profundidade mediante a análise térmica.

Análise Eletrogravimétrica

Na análise eletrogravimétrica, o elemento a ser determinado é eletroliticamente depositado sobre um eletrodo conveniente. Não é necessária a filtração e, desde que as condições experimentais sejam cuidadosamente controladas, evita-se frequentemente a co- deposição de dois metais. Embora este procedimento tenha sido superado, em grande extensão, pelos métodos potenciométricos baseados no uso de eletrodos seletivos a íons, é um método que tem muitas vantagens, quando for aplicável.

A eletrodeposição e governada pela Leide Ohme pelas duas Leis de Faraday sobre a eletrólise. Estas duas leis afirmam:

As quantidades de substâncias libertadas (ou dissolvidas) nos eletrodos de uma célula eletrolítica são diretamente proporcionais à quantidade de eletricidade que passa pela solução.

As quantidades de diferentes substâncias, libertadas ou dissolvidas por uma mesma quantidade de eletricidade, são proporcionais às respectivas massas atômicas (ou molares) relativas divididas pelo número de elétrons envolvidos no respectivo processo e1etródico.

Conclui-se, pela segunda lei, que quando uma dada corrente passa, em série, através de soluções contendo sulfato de cobre(II) e nitrato de prata, os pesos de cobre e de prata, depositados num certo intervalo de tempo, estarão entre si na razão de 63,55/2 para 107,87/1. A Lei de Ohm exprime a relação entre três grandezas fundamentais, a corrente, a força eletromotriz e a resistência:

A corrente I é diretamente proporcional à força eletromotriz E e indiretamente proporcional à resistência R, ou seja:

I=E/R (Equação1.17)

Com exceção do chumbo, que a partir de soluções de ácido nítrico deposita-se no anodo como PbO_2, os íons listados na Tabela 1.5 são depositados no catodo, na forma metálica. No caso dos íons assinalados por um asterisco, é aconselhável usar um cato do de platina que tenha sido previamente cobreado antes da pesada inicial; toma-se esta precaução, pois nestes casos os metais depositados não se distinguem com facilidade na superfície da platina e fica difícil ter a certeza do término da deposição.

Tabela 1.5 - Condições para a determinação de metais pela eletrogravimetria.

Íon	Eletrólito	Parâmetros elétricos
Cd^{2+}*	Cianeto de potássio, com formação de K2[Cd(CN)4]	1,5-2 A; 2,5-3 V
Co^{2+}*	Sulfato amoniacal	4 A; 3-4 V
Cu^{2+}	Ácido sulfúrico/ácido nítrico	2-4 A; 3-4 V
Pb^{2+}*	Solução tampão de tartarato ou solução de cloreto (a solubilidade limita a quantidade de chumbo a menos de 50 mg por 100 mL)	2 A; 2-3 V
Pb^{2+}*	Ácido nítrico. O PbO2 é depositado no anodo; usar o fator de conversão empírico 0,864	5 A; 2-3 V
Ni^{2+}	Sulfato amoniacal	4 A; 3-4 V
Ag^{+}	Cianeto de potássio, com formação de K[Ag(CN)2]	0,5-1,0 A; 2,5-3 V
Zb^{2+}*	Solução de hidróxido de potássio	4 A; 3,5-4,5 V

**É aconselhável usar um catado de platina cobreada antes da pesagem inicial.*

Fracionamento de Soluções

Fracionamento de soluções sólido-sólido

- DISSOLUÇÃO FRACIONADA

Nesta técnica emprega-se um solvente capaz de reagir seletivamente com um dos componentes do sistema; separa-se por filtração o sólido que não reagiu com o solvente.

- ELETRÓLISEFRACIONADA

Esta técnica é utilizada na análise quantitativa de ligas metálicas. Dissolve-se a liga em um solvente adequado, realizando-se depois a eletrólise da solução. Empregando-se diferenças de potenciais adequados e condições convenientes, é possível separar totalmente cada metal da liga.

Fracionamento de Soluções Sólido-líquido

- DESTILAÇÃO SIMPLES

Nesta técnica submete-se o sistema a aquecimento de modo que o líquido entre em ebulição. Os vapores formados são então condensados e retornando ao estado líquido. Este processo é comumente empregado para a obtenção de água pura (água destilada) a partir de água potável que contém gases e sólidos dissolvidos. À medida que o sistema se aquece há desprendimento dos gases dissolvidos e ao iniciar-se a ebulição não restam mais gases em solução; os vapores que se formam ao passar pelo condensador são de água pura. Ao terminar a operação, os sólidos permanecem no balão de destilação desde que sejam voláteis.

- CRISTALIZAÇÃO FRACIONADA

Neste processo evapora-se parcialmente o líquido até que a solução se torne saturada, ocasião em que ocorre a cristalização do sólido. O sistema

heterogêneo assim formado é posteriormente fracionado através de técnica conveniente, como por exemplo, filtração.

- EXTRAÇÃO FRACIONADA

Este processo baseia-se na seguinte técnica: quando se adiciona um sólido a uma mistura de dois líquidos imiscíveis, agita-se o sistema heterogêneo, deixando-o em repouso para que se separem as duas fases, observando-se que o sólido se distribui entre os dois líquidos, estabelecendo-se relação entre a concentração desse sólido em ambos os líquidos iguais à relação entre as concentrações das respectivas soluções saturadas.

- PRECIPITAÇÃO FRACIONADA

Neste processo adiciona-se à solução uma substância que provoca a precipitação do sólido dissolvido, podendo-se operar quer por saturação, quer por mudança de solvente.

Fracionamento de Soluções Sólido-Gás

Esta técnica é realizada a quente, sendo empregada na recuperação do etanol. Os vapores de etanol são adsorvidos em carvão ativo e da solução obtida o álcool comum é extraído, por tratamento com vapor d'água.

Fracionamento de Soluções Líquido-Líquido

A extração líquido-líquido é uma técnica em que uma solução (usualmente aquosa) é posta em contato com um segundo solvente (usualmente orgânico), essencialmente imiscível com o primeiro solvente, a fim de provocar uma transferência de um, ou mais, soluto para o segundo solvente. As separações que se podem fazer são simples, limpas, rápidas e convenientes. Em muitos casos a separação pode ser efetuada pela agitação, durante alguns minutos, num funil de separação. A técnica é igualmente aplicável a materiais no nível de traço e também a grandes quantidades de material.

No caso de solutos inorgânicos, estaremos confrontados, na maior parte das vezes, com amostras em soluções aquosas, de modo que é necessário

formar substâncias – como, por exemplo, quelatos de metais, neutros, ou complexos de associação iônica - que possam ser extraídas por solventes orgânicos. Com os solutos orgânicos, no entanto, o sistema de extração pode envolver, às vezes, dois solventes orgânicos imiscíveis no lugar do tipo de extração solução aquosa - solução orgânica.

A técnica de extração líquido-líquido foi como é natural, amplamente usada para separar os componentes de sistemas orgânicos; em particular, a extração por solvente pode ser usada para conseguir uma “purificação”e para concentrar os solutos de interesse, antes da análise. O procedimento de extração envolve duas fases orgânicas (isto é, não há fase aquosa presente) e que a miscibilidade se minimiza pela saturação de cada solvente pelo outro. Os procedimentos de extração para espécies orgânicas não possuem em geral, o mesmo grau de seletividade que pode ser conseguido nos sistemas contendo metais, e a principal aplicação analítica da extração por solvente é a determinação de metais como constituintes menores, ou traços, em diversos materiais inorgânicos e orgânicos.

Embora a extração por solvente tenha sido usada, predominantemente. Para o isolamento e a pré-concentração de uma única espécie, antes da sua determinação, pode também ser aplicada à extração de grupos de metais ou de classes de compostos, antes da respectiva determinação, mediante técnicas como a absorção atômica ou a cromatografia. O melhor método de extração, com um dado volume de liquido de extração, é o de empregar o líquido em diversas parcelas em lugar de utilizar todo o volume numa só extração.

- DESTILAÇÃO FRACIONADA

Esta técnica física consiste em separar por aquecimento uma mistura homogênea de líquidos dotados de diferentes pontos de ebulição. Os vapores do líquido de menor ponto de ebulição são condensados e recolhidos, verificando-se que o líquido separado é constituído quase exclusivamente desse líquido de maior volatilidade.

A prática experimental demonstra que quanto maior a diferença dos pontos de ebulição de uma mistura miscível de líquidos, mais fácil será a separação dos mesmos; reciprocamente, quanto mais próximas forem estas temperaturas, mais difícil ou mesmo impossível será a separação dos

componentes por destilação fracionada, como são os casos de sistemas água-etanol, benzeno-etanol, água-benzeno. Quando a mistura de dois líquidos é muito difícil de ser separada, devido à proximidade de seus respectivos pontos de ebulição, emprega-se uma coluna de fracionamento.

- SOLIDIFICAÇÃO FRACIONADA

Este processo baseia-se no seguinte: quando se resfria uma solução de líquidos dotados de diferentes temperaturas de solidificação, os primeiros cristais que se obtém são constituídos pela substância de maior temperatura de fusão, isto é, de temperatura mais próxima da ambiente. Assim, por exemplo, resfriando-se uma mistura de benzeno e de tolueno, dá-se a solidificação do benzeno a 5,5°C e a do tolueno a -95°C. Consequentemente, baixando-se a temperatura, o benzeno a 5,5°C separa-se do tolueno facilmente. No novo sistema assim obtido, benzeno-sólido e tolueno-líquido, o benzeno é separado do tolueno praticamente puro.

- EXTRAÇÃO FRACIONADA

Este processo, cujo princípio é análogo ao de extração para fracionamento de sistemas sólido-líquido, é empregado na análise orgânica elementar na pesquisa de halogêneos, e no reconhecimento do bromo, que é sensivelmente mais solúvel no éter comum do que em água.

A extração por solvente é, em geral, empregada na análise para separar um soluto (ou solutos) de interesse de outras substâncias que interferem com a análise quantitativa final do material; em alguns casos, os solutos interferentes são extraídos seletivamente. A extração por solvente também é usada para concentrar uma espécie que numa solução aquosa está muito diluída para ser analisada. A escolha do solvente para a extração é governada pelas seguintes considerações:

1. Razão de distribuição elevada para o soluto e razão de distribuição baixa para as impurezas indesejáveis.
2. Solubilidade baixa em fase aquosa.
3. Viscosidade suficientemente baixa e diferença de densidade suficiente em relação à fase aquosa, a fim de evitar a formação de emulsões.

4. Toxidez e inflamabilidade baixas.

5. Facilidade de recuperação do soluto no solvente, para o processamento analítico subsequente. Assim, quando for possível uma escolha, merecem atenção o ponto de ebulição do solvente e a facilidade de extração por reagentes químicos.

Algumas vezes é possível usar solventes mistos para realçar as propriedades mencionadas. Os agentes de salificação precipitante também podem melhorar a extratibilidade.

Extração

A extração pode ser feita numa operação descontínua (em batelada) ou numa operação contínua. A extração em batelada, o método mais simples e o mais amplamente utilizado, emprega-se quando se pode alcançar com facilidade uma grande razão de distribuição, para a separação desejada. Um pequeno, número de extrações remove fácil e completamente o componente desejado e podem ser feitas num simples funil de separação. As duas camadas são agitadas no funil de separação até que se tenha atingido o equilíbrio e são separadas depois de assentarem completamente. A extração e a separação devem ser feitas em temperatura constante, pois a razão de distribuição, e também os volumes do solvente, são influenciados pelas modificações de temperatura, a agitação muito violenta da mistura de extração não proporciona qualquer benefício: é suficiente a inversão repetida do vaso para se atingir o equilíbrio em alguns poucos movimentos. Se gotículas da fase aquosa forem arrastadas pelo extrato orgânico, é possível removê-las mediante a filtração do extrato, com um papel de filtro seco; o papel de filtro deverá ser lavado várias vezes com o solvente orgânico puro.

Quando a razão de distribuição for baixa, usa-se o método de extração contínua. Este procedimento emprega uma corrente contínua do solvente imiscível, que flui através da solução; se o solvente for volátil, reciclá-lo por destilação e condensação e fizer a dispersão na fase aquosa por meio de um disco de vidro sinterizado, ou de outro dispositivo equivalente a este. Existem aparelhos que fazem extrações contínuas como retorno automático do solvente volatilizado.

Extração do soluto no extrato

Esta extração é a remoção do soluto no extrato da fase orgânica a fim de prepará-lo para a análise detalhada. Em muitos procedimentos analíticos que envolvem um processo de extração, no entanto, a concentração do soluto desejado é determinada diretamente na fase orgânica.

No entanto, quando se forem empregar outros métodos de análise, ou quando forem necessários outros estágios de separação, o soluto deve ser removido da fase orgânica para um meio mais conveniente.

As impurezas presentes na fase orgânica podem ser algumas vezes, removidas por uma retrolavagem. O extrato orgânico é agitado com uma, ou com mais de uma, pequena porção da fase aquosa pura, contendo a concentração ótima do reagente e com o pH correto; com isto se provoca a redistribuição das impurezas em favor da fase aquosa, pois as suas razões de distribuição são baixas, enquanto a maior parte do elemento desejado permanecerá na camada orgânica.

A técnica da extração por solvente permite a separação, e muitas vezes a pré-concentração, de um elemento ou de uma substância particular (ou de um grupo de elementos ou de substâncias). A etapa final de análise, em seguida a este procedimento de separação, envolve a determinação quantitativa das espécies de interesse, mediante uma técnica apropriada.

Os métodos espectrofotométricos podem ser muitas vezes, aplicados diretamente ao extrato utilizando-se a absorção da espécie extraída na região do ultravioleta ou do visível.

Outras técnicas que podem ser aplicadas diretamente ao extrato são a espectrofotometria de chama e a espectrofotometria de absorção atômica (AAS). O uso direto do extrato na espectrofotometria de absorção atômica pode ser vantajoso, pois a presença do solvente orgânico em geral realça a sensibilidade do método. Entretanto, as duas principais razões para incluir uma separação química na preparação de uma amostra para a espectrofotometria de absorção atômica são:

a) a concentração do elemento a ser determinado estar abaixo do limite de detecção depois da preparação normal da solução da amostra; e

b) a necessidade de separarem-se as espécies de interesse de outros solutos em concentração excessiva, que afetam o sistema nebulizador

e o sistema combustor,ou então propiciam efeitos de interferência química muito intensos.

A extração por solvente é, possivelmente, a técnica de separação mais amplamente usada em conjunção com a espectrofotometria de absorção atômica. Muitas vezes ela permite a extração de vários elementos em uma só operação e, em virtude da natureza específica da espectrofotometria de absorção atômica, podem ser usados reagentes não-seletivos na extração líquido- líquido.

Também se descreveram análises de multielementos envolvendo a extração por solvente e a cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). Os extratos, com os complexos quelatos metálicos de reagentes contendo enxofre, como a ditizona e o dietilditiocarbamato, foram usados diretamente na determinação dos metais pela cromatografia líquida de alta eficiência.

Fracionamento de Soluções Líquido-Gás

O fracionamento de soluções líquido-gás é realizado usualmente por aquecimento, pois a elevação da temperatura do sistema provoca diminuição da solubilidade do gás no líquido, solubilidade esta que praticamente se torna nula na ebulição. Através desta técnica são eliminados gases dissolvidos na água, como o O_2 e o N_2.

Fracionamento de Soluções Gás-Gás

- LIQUEFAÇÃO FRACIONADA

Para a aplicação deste processo é necessário que haja apreciável diferença entre as temperaturas de liquefação dos gases presentes na solução.

- DIFUSÃO FRACIONADA

Este processo baseia-se no fato de que mistura de gases de densidades diferentes, difunde através de uma parede porosa com uma velocidade inversamente proporcional à sua densidade; assim, quanto

menor a densidade do gás contido na mistura, maior será sua velocidade de passagem pela superfície porosa. Realizando-se esta difusão sucessivas vezes, é possível proceder a separação dos constituintes da mistura gasosa em termos praticamente quantitativos.

- ADSORÇÃO SELETIVA

Neste processo submete-se a solução a uma substância específica que absorve seletivamente um dos componentes da mistura. Emprega-se frequentemente o carvão ativo.

Sob o ponto de vista criminalístico, é no processo de adsorção seletiva que se baseia o emprego de máscaras contra gases tóxicos que contaminam a atmosfera.

- DISSOLUÇÃO FRACIONADA

Esta técnica fundamenta-se no emprego de uma substância que é capaz de dissolver um dos componentes da mistura sem afetar os demais.

- DESTILAÇÃO FRACIONADA

Neste processo liquefaz-se plenamente a mistura gasosa e destila-se fracionadamente a solução líquida obtida.

Análise Titrimétrica

O termo “análise titrimétrica” refere-se à análise química quantitativa efetuada pela determinação do volume de uma solução, cuja concentração é exatamente conhecida, que reage quantitativamente com um volume conhecido da solução que contém a substância a ser determinada. A solução de concentração exatamente conhecida é a solução padrão. O peso da substância a ser determinado calcula-se a partir do volume da solução padrão que foi usado, da equação química e das massas moleculares relativas dos compostos que reagem.

No passado, usava-se o termo “análise volumétrica” para identificar esta determinação quantitativa, mas este termo foi substituído por análise titrimétrica. Considera- se que esta denominação exprime melhor o processo de titulação, enquanto a denominação antiga poderia ser confundida com

medições de volumes, como as que envolvem gases. Na análise titrimétrica, o reagente de concentração conhecido é o titulante e a substância que se titula é o titulado. A denominação alternativa não foi estendida aos aparelhos usados nas várias operações; assim, ainda são comuns os termos vidraria volumétrica e balões volumétricos, embora talvez seja melhor empregar as expressões, vidrarias graduadas e balões graduados.

A solução padrão é usualmente adicionada mediante um tubo comprido, calibrado, denominado bureta. O processo de se juntar a solução padrão até que a reação esteja completa é a titulação, e ao seu término a substância a ser determinada está titulada. O ponto exato em que isto ocorre é o ponto de equivalência ou ponto final teórico (ou estequiométrico). O término da titulação é percebido por alguma modificação física provocada pela própria solução padrão (por exemplo, uma leve coloração rósea devida ao permanganato de potássio), ou, nos casos mais usuais, pela adição de um reagente auxiliar, conhecido como indicador. Pode-se também adotar outra medição física. Depois de a reação entre a substância e a solução padrão estar praticamente completa, o indicador deve provocar uma modificação visual nítida (ou alteração de cor ou turvação) do líquido que está sendo titulado.O ponto em que isto ocorre é o ponto final da titulação. Numa titulação ideal, o ponto final visível coincidirá com o ponto final estequiométrico ou teórico. Na prática, no entanto, há quase sempre uma diferença muito pequena; é o que constitui o erro de titulação. O indicador e as condições experimentais devem ser escolhidos de modo que a diferença entre o ponto final visível e o ponto de equivalência seja tão pequena quanto for possível.

Para que uma reação seja adotada na análise titrimétrica, é necessário satisfazer às seguintes condições:

1. Deve ser uma reação simples que possa ser expressa por uma equação química; a substância a ser titulada deve reagir completamente com o reagente, em proporções estequiométricas ou equivalentes.

2. A reação deve ser relativamente rápida. A maioria das reações iônicas satisfaz a esta condição. Em alguns casos pode ser necessária a adição de um catalisador para aumentar a velocidade da reação.

3. No ponto de equivalência deve haver alteração de alguma propriedade física ou química da solução.

4. Deve-se dispor de um indicador que, pela alteração de propriedade física (cor ou formação de precipitado), possa definir o ponto final da reação. Quando não se dispõe de um indicador visual, a percepção do ponto de equivalência pode ser conseguida, muitas vezes, acompanhando-se o curso da titulação pela medida (a) da diferença de potencial elétrico entre um eletrodo indicador e um eletrodo de referência (titulação potenciométrica), (b) da modificação da condutividade elétrica da solução (titulação condutimétrica); (c) da corrente que passa pela célula de titulação entre um eletrodo indicador e um eletrodo de referência despolarizado, mantido num potencial aplicado conveniente (titulação amperométrica); (d)da variação da absorbância da solução (titulação espectrofotométrica).

Os métodos titrimétricos podem ter, normalmente, precisão elevada (1 parte em 1.000) e sempre que aplicáveis possuem vantagens evidentes sobre os métodos gravimétricos. Empregam aparelhos mais simples e em geral efetuam-se com rapidez; muitas vezes é possível evitar separações tediosas e difíceis. Na análise titrimétrica são usados os seguintes aparelhos: (I) frascos de medida calibrados, incluindo buretas, pipetas e balões graduados; (II) substâncias de pureza conhecida para a preparação de soluções padrões; (III) indicador visual, ou método instrumental, para detectar o término da reação.

Classificação das reações na Análise Titrimétrica

As reações empregadas na análise titrimétrica incluem-se em quatro classes principais. As três primeiras classes não envolvem alteração do estado de oxidação, pois dependem da combinação de íons. A quarta classe, porém, de reações de oxidação-redução, envolve a modificação do estado de oxidação.

1. Reações de neutralização, ou acidimetria e alcalimetria. Incluem a titulação de bases livres, ou de bases formadas pela hidrólise de sais de ácidos fracos, por uma solução padrão de ácido (acidimetria)

e a titulação de ácidos livres, ou de ácidos formados pela hidrólise de sais de bases fracas, por uma base padrão (alcalimetria). As reações envolvem a combinação dos íons hidrogênio e hidróxido para formar água. Nesta classe também se devem incluir titulações em solventes não-aquosos, a maioria das quais envolve compostos orgânicos.

2. Reações de formação de complexo. São reações que dependem da combinação de íons, diversos dos íons hidrogênico e hidróxido, que formam um íon ou um composto levemente dissociado. O ácido etilenodiaminatetracético (EDTA), comumente na forma do sal de dissódio, é um reagente muito importante para as titulações com formação de complexos e se tornou um dos mais notáveis reagentes usados na análise titrimétrica. A detecção do ponto de equivalência pelo uso de indicadores com íons metálicos realçou grandemente o seu valor na titrimetria.

3. Reações de precipitação. Depende da combinação de íons para formar um precipitado simples, como na titulação do íon prata com uma solução de cloreto. Não há alteração do estado de oxidação.

4. Reações de oxidação-redução. Nesta classe estão todas as reações que envolvem a alteração do número de oxidação ou a transferência de elétrons entre as substâncias que reagem. As soluções padrões ou são agentes oxidantes ou agentes redutores. Os principais agentes oxidantes são o permanganato de potássio, o dicromato de potássio, o sulfato de cério (IV), o iodo, o iodato de potássio e o bromato de potássio. Os agentes redutores freqüentem ente usados são compostos de ferro (II) e estanho (II), tios sulfato de sódio, óxido de arsênio (III), nitrato de mercúrio (I), cloreto ou sulfato de vanádio (II), cloreto ou sulfato de cromo (II) e cloreto ou sulfato de titânio (III).

Na titrimetria alguns reagentes são adotados, em concentrações definidas, como soluções de referência. Estas substâncias são conhecidas como padrões primários ou como padrões secundários. Um padrão primário é um composto com pureza suficiente para permitir a preparação de uma solução padrão mediante pesagem direta da quantidade da substância, seguida pela diluição até um volume definido de solução. A solução que se

obtém é uma solução padrão primária. Um padrão primário deve atender às seguintes condições.

1. Deve ser fácil de obter, de purificar, de secar (preferivelmente a 1l0-120°C) e de preservarem estado puro. (Esta condição não é, usualmente, satisfeita pelas substâncias hidratadas, pois é difícil fazer, a remoção completa da umidade superficial sem que ocorra uma decomposição parcial.).

2. A substância deve permanecer inalterada ao ar, durante a pesagem; esta condição indica que não pode ser higroscópica, não pode oxidar-se ao ar nem ser afetada pelo dióxido de carbono. Durante a estocagem, a composição do padrão deve permanecer invariável.

3. A substância deve proporcionar testes de impurezas mediante ensaios qualitativos ou de outra natureza, com a sensibilidade conhecida. (O total de impurezas não deverá exceder, em geral, 0,01 a 0,02%).

4. O padrão deve ter uma massa molecular relativa elevada, a fim de que os erros de pesagem possam ser desprezíveis. (A precisão na pesagem é ordinariamente 0,1 a 0,2mg; para se ter uma exatidão de 1 parte em 1.000, é preciso empregar amostras que pesem pelo menos 0,2g).

5. A substância deve ser facilmente solúvel nas condições em que será empregada.

6. A reação com a solução padrão deve ser estequiométrica e praticamente instantânea. O erro de titulação deve ser desprezível, ou fácil de determinar exatamente por método experimental.

Na prática, é difícil obter um padrão primário ideal, e usualmente se faz um compromisso entre as exigências ideais que mencionamos. Indicamos a seguir as substâncias que se empregam comumente como padrões primários:

a) *Reações ácido-base* - carbonato de sódio Na_2CO_3, tetraborato de sódio $Na_2B_4O_7$, hidrogenoftalato de potássio $KH(C_8H_4O_4)$, azeótropo do ácido clorídrico, hidrogenoiodato de potássio $KH(IO_3)_2$, ácido benzóico (C_6H_5COOH).

b) *Reações de formação de complexos* - prata, nitrato de prata, cloreto de sódio, diversos metais. (zinco, magnésio, cobre e manganês espectroscopicamente puros) e diversos sais, dependendo da reação a ser usada.

c) *Reações de precipitação* - prata, nitrato de prata, cloreto de sódio, cloreto de potássio e brometo de potássio (preparado a partir do bromato de potássio).

d) *Reações de oxidação-redução* - dicromato de potássio $K_2Cr_2O_7$, bromato de potássio $KBrO_3$, iodato de potássio KIO_3, hidrogenoiodato de potássio $KH(IO_3)_2$, oxalato de sódio $Na_2C_2O_4$, óxido de arsênio(III) As_2O_3 e ferro puro.

Um padrão secundário é uma substância que pode ser usada nas padronizações, cujo teor de substância ativa foi determinado pela comparação contra um padrão primário. Segue- se daí que uma solução padrão secundária e uma solução na qual o soluto dissolvido não foi determinado pela pesagem, o composto dissolvido, mas pela reação (titulação) de um volume da solução contra um volume conhecido de uma solução padrão primária.

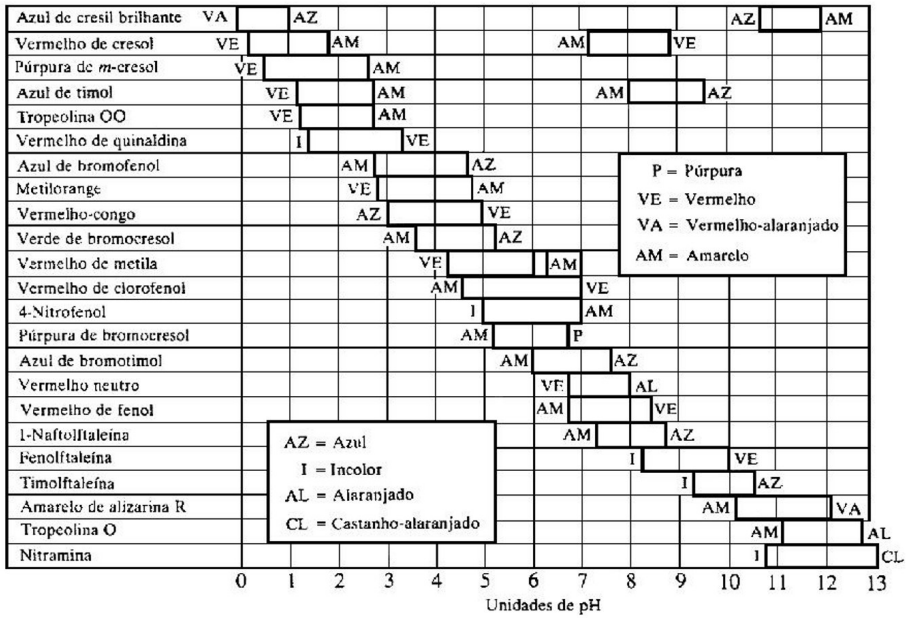
Titulações de neutralização

O objeto de se titular uma solução alcalina, por exemplo, com solução padrão de um ácido é determinar a quantidade de ácido que é o exato equivalente químico da quantidade de base presente. O ponto em que isto ocorre é o ponto de equivalência, ou ponto estequiométrico ou ponto final teórico; a solução aquosa resultante da titulação contém o sal correspondente.

Um grande número de substâncias, denominadas indicadores de neutralização, ou indicadores ácido·base, muda de cor conforme a concentração de íon hidrogênio na solução. A principal característica destes indicadores é o fato de que estas substâncias apresentam mudança em sua coloração num pequeno intervalo de pH (usualmente em cerca de duas unidades), conforme é possível observar na figura 1.17. Este intervalo de mudança de cor e comumente conhecido como zona de viragem. A posição da zona de viragem de cor, na escala de pH, varia muito em função dos diferentes indicadores. Para a maioria das titulações ácido-base é possível escolher um indicador que exibe uma modificação de cor perceptível num pH

próximo ao correspondente ao ponto de equivalência. As modificações de cor se devem a modificações estruturais, que incluem a formação de formas quinônicas e de ressonância.

Figura 1.17 - Exemplos de indicadores e suas respectivas zonas de viragem.



Métodos Eletroquímicos

Uma importante série de processos baseia-se nas propriedades eletroquímicas das soluções. Consideremos uma solução de um eletrólito contida em um recipiente de vidro e em contato com dois condutores metálicos. É possível ligar essa cela a uma fonte externa de energia elétrica e, a não ser que a voltagem seja muito baixa, isso usualmente causará um fluxo de corrente através da cela. Por outro lado, a própria cela pode agir como fonte de energia elétrica e produzir uma corrente através das conexões externas. Para qualquer cela específica, esses efeitos dependem tanto da natureza como da composição da solução, das substâncias de que os eletrodos são feitos, das características mecânicas como tamanho e espaçamento dos eletrodos, da presença ou da ausência de agitação, da temperatura e de propriedades do circuito externo, da direção do fluxo de corrente, etc. Para muitas aplicações, é necessário um eletrodo inerte apenas para realizar o contato elétrico com

a solução, sem entrar em reação química com qualquer componente. É mais conveniente um metal nobre, geralmente platina, algumas vezes ouro ou prata, apesar de um eletrodo de carbono dar bons resultados em certas circunstâncias.

Em outras situações, é apropriado um eletrodo ativo, isto é, um eletrodo fabricado de um elemento no estado não-combinado, que entrará em equilíbrio químico com íons do mesmo elemento na solução. O valor de algumas propriedades elétricas do eletrodo (por exemplo, seu potencial) será governado pela concentração do íon correspondente. Prata, mercúrio e hidrogênio estão entre os eletrodos dessa classe comumente usados. Um eletrodo de gás (como o eletrodo de hidrogênio) consiste em um fio ou folha de platina para conduzir eletricidade com o gás borbulhando em sua superfície; essa combinação age como se fosse formada somente pelo elemento gasoso. Em princípio, pode-se construir um eletrodo com qualquer elemento capaz de existir em forma de íon simples, mas na prática há várias restrições. Raramente usam-se como eletrodos os elementos mais ativos devido à dificuldade óbvia de evitar ataque químico. Os metais duros como cromo e ferro tendem a apresentar superfícies não-homogêneas e não-reprodutíveis, o que reduz sua utilidade.

Outros assim chamados “eletrodos”, como os eletrodos de calomelano e de vidro, são na verdade combinações de eletrodos elementares inertes ou ativos com compostos adequados, geralmente fabricados em unidades convenientes para a inserção em uma cela.

Os processos eletroanalíticos são:

Potenciometria

É uma aplicação analítica direta da equação de Nernst (ver Equação 1.18), medindo- se os potenciais de eletrodos não-polarizados em condições de corrente zero.

Cronopotenciometria

De acordo com esse método, passa-se uma corrente constante conhecida através da solução e observa-se o potencial que aparece entre os eletrodos em função do tempo. O intervalo de tempo que começa com a ligação do interruptor até que se alcance o estado estacionário relaciona-

se com a composição da solução. As medidas da variação da corrente sob aplicação de um potencial constante constituem a cronoamperometria.

Voltametria e Polarografia

São métodos de estudo da composição de soluções eletrolíticas diluídas através de gráficos de curvas de corrente-voltagem. No procedimento comum, a voltagem aplicada a um pequeno eletrodo polarizável (em relação ao eletrodo de referência) aumenta negativamente numa expansão de um ou dois volts e se observa a resultante variação da corrente através da solução. Voltametria é o nome geral desse processo; o termo polarografia geralmente é restrito a aplicações do eletrodo gotejante de mercúrio. Amperometria é semelhante à voltametria, com exceção do fato de que ambos os eletrodos devem ser polarizáveis.

Conductimetria

Nesse método analítico, usam-se dois eletrodos inertes idênticos e mede-se a condutância (recíproco da resistência) entre eles geralmente com uma ponte de Wheatstone alimentada com corrente alternada. Eliminam-se tanto quanto possível os efeitos específicos dos eletrodos.

Oscilometria

Esse método permite observar mudanças na condutância, constante dielétrica ou ambos por uso de corrente de alta frequência alternada (da ordem de poucos megahertz). Nessas frequências não há necessidade de colocar os eletrodos em contato direto com a solução, o que é uma vantagem em determinadas circunstâncias.

Coulometria

É um método de análise que envolve aplicação das Leis de Faraday para a eletrólise, a equivalência entre a quantidade de eletricidade e a quantidade de reação química.

Separações com potencial controlado

Frequentemente é possível conseguir separações quantitativas por meio da oxidação ou redução eletrolítica em um eletrodo cujo potencial é controlado. A quantidade de substância separada pode ser muitas vezes medida coulométrica gravimetricamente.

Tabela 1.6 - Eletrodos de membrana*.

*Fabricante***	*Tipo de membrana*	*Designação*	*Íon a ser determinado*	*Intervalo p10/N*	*pH permissível*	*Interferências****
Vários	Vidro	pH	H^+	0-14	0-14	(Na^+)
B	Vidro	Sódio	Na^+	0-6	7-10	Ag^+, (K^+)
		Sódio	Ag^+	0-7	4-8	Na^+, [(K^+)]
B	Vidro**	Cátion		0-6	4-10	
	Responde a Ag^+, K^+, NH^+_4, Na^+, Li^+, nesta ordem					
C	Vidro Poroso****	Cálcio	Ca^{++}	0-5	7-11	Ba^{++}, Sr^{++}, Ni^{++}, Mg^{++}, (Na^+)
O	AgCl	Cloreto	Cl^-	0-4	0-14	[$S^=$, I^-, CN^- aus] Br^-, (NH_3), [OH^-]
O	AgBr	Brometo	Br^-	0-5	0-14	[$S^=$ aus, I^-, CN^-, (Cl^-), [(OH^-)]
O	AgI	Iodeto	I^-	0-7	0-14	[$S^=$ aus], CN^-, (Br^-) [(Cl^-)]
O	Ag_2S	Sulfeto	$S^=$	0-20	0-14	Nenhum
O	Cristal	Fluoreto	F^-	0-6	0-8	Nenhum
O	Poroso****	Cálcio	Ca^{++}	1-5	5-12	Mg^{++}.(Na^+), (K^+)
O	Poroso****	Cátion Divalente		1-5 1-5	5-11 5-11	
	Responde a Pb^{++}, Ni^{++}, Zn^{++}, Fe^{++}, Ca^{++}, Mg^{++}, Ba^{++}, Sr^{++}, nesta ordem					
O	Poroso****	Cúprico	Cu^{++}	1-5	5-8	Fe^{+++}, Ni^{++}, Zz^{++}, (Ba^{++}), (Sr^{++}), (Ca^{++}), (Mg^{++}), [(K^+)], [(Na^+)]
O	Poroso****	Perclorato	ClO^-_4	1-4	4-12	(I^-), (Br^-), NO^-_3), ($SO^=_4$), (Cl^-), [(OAc^-)], [(F^-)], [(HCO^-_3)]
NIL	Silicona	Iodeto	I^-	1-7	....	[$S^=$ aus], Cl^-), [($SO^=_4$)]
NIL	Silicona	Sulfato	$SO^=_4$	1-5	....	Cl^-, PO^{---}_4
NIL	Silicona	Fosfato	PO^{---}_4	1-5	....	Cl^-, $SO^=_4$
NIL	Silicona	Níquel	Ni^{++}	1-5	....	(Co^{++})
NIL	Silicona	Cloreto	Cl^-	1-5	....	[$S^=$ aus], Br^-, I^-
NIL	Silicona	Brometo	Br^-	1-6	....	[$S^=$ aus], I^-, (Cl^-)
	NIL possui eletrodos comparáveis sensíveis a Bi^{+++}, $S^=$, F^-, K^+, Al^{+++}, Ag^+, Ba^{++}, Cu^{++}, Sb^{+++}.					

**Os valores desta tabela foram tirados da literatura dos fabricantes e alterados onde necessário para dar uniformidade; deve-se considerar apenas ilustrativa.*

***B = Beckman; C = Corning; O = Orion; NIL = National Instrument Laboratories.*

****[...aus] designa um íon interferente que deve estar ausente: (...) designa pequena interferência: e [( )] interferência muito pequena.*

**** O eletrodo contém uma substância liquida trocadora de íon de natureza patenteada. Nota: As linhas inseridas depois da terceira e décima primeira entradas referem-se aos itens imediatamente precedentes.*

Potenciometria

Quando um metal M está imerso numa solução que contém os seus próprios íons M^{n+}, instala-se um potencial de eletrodo, cujo valor é dado pela equação de Nernst (Equação 1.18).

$$E = E^{\ominus} + (RT/nF)\ln a_{M^{n+1}} \qquad \text{(Equação1.18)}$$

onde $E^{\ominus}$ é uma constante, o potencial padrão do eletrodo do metal. O potencial *E* pode ser medido pela combinação do eletrodo com outro, denominado o eletrodo de referência, e pela determinação da força

eletromotriz (f.e.m.) da pilha que se forma. Portanto, sabendo-se o potencial E_r do eletrodo de referência, podemos deduzir o valor do potencial do eletrodo E, e se o potencial padrão do eletrodo $E^{\ominus}$ for conhecido, podemos então calcular a atividade do íon metálico $a_M{}^{n+1}$ na solução.

Procedimento, que usa uma única medida do potencial do eletrodo para determinar a concentração de uma espécie iônica em solução, é conhecido como a potenciometria direta. O eletrodo cujo potencial depende da concentração do íon a ser determinado é o eletrodo indicador. Se, o íon a ser determinado está diretamente envolvido na reação eletródica, diremos que se trata de um “eletrodo de primeira espécie”.

É também possível medir, pela potenciometria direta, em casos apropriados, a concentração de um íon que não está diretamente envolvido na reação do eletrodo. Nestes casos se usa um “eletrodo de segunda espécie”, de que é exemplo o eletrodo de prata-cloreto de prata, formado pelo reconhecimento de um fio de prata por cloreto de prata.

Voltametria

A voltametria estuda as relações entre a voltagem, a corrente e o tempo, durante a eletrólise numa célula. A técnica envolve comumente o estudo da influência das variações da voltagem aplicada sobre a corrente que passa pela célula; em alguns casos, investiga-se a variação da corrente com o tempo. Normalmente o procedimento envolve o uso de uma célula com três eletrodos: (1) um eletrodo de trabalho, no qual ocorre a eletrólise que se está investigando;(2)um eletrodo de referência, que é usado para medir o potencial do eletrodo de trabalho; e (3)um eletrodo auxiliar que, juntamente com o eletrodo de trabalho, permite a passagem da corrente da eletrólise. Em algumas circunstâncias, o eletrodo de trabalho pode ser um eletrodo gotejante de mercúrio (E.G.M.) e o eletrodo auxiliarem, um poço de mercúrio no fundo da célula; esta técnica especial é a polarografia.

As técnicas que se incluem na classificação geral de voltametria são:

a) polarografia (corrente contínua e corrente alternada);

b) voltametria extrativa anódica;

c) cronopotenciometria.

A amperometria refere-se à medição da corrente em condições de voltagem aplicada constante; nestas circunstâncias, a grandeza da corrente elétrica é determinada pela concentração da substância analisada. Estas medições podem ser usadas para o acompanhamento da variação da concentração de um dado íon durante a titulação e para a fixação do ponto final; este procedimento é a titulação amperométrica.

Polarografia

Quando se aplica uma voltagem uniformemente crescente a uma célula que tem um anodo relativamente grande, de mercúrio quiescente, e um diminuto catodo de mercúrio (constituído por uma sucessão de gotículas de mercúrio que caem lentamente de um delgado tubo capilar), é possível frequentemente construir uma curva reprodutível da corrente contra a voltagem. O eletrólito é uma solução diluída do material que estiver sendo examinado (que deve ser eletroativo), num meio apropriado que contém um excesso de eletrólito inerte (o eletrólito suporte), que será o portador do grosso da corrente e proporciona aumento da condutividade da solução; desta forma assegura-se que o material a ser determinado, se tiver carga elétrica, não migre para o catodo gotejante de mercúrio. Pelo exame da curva da corrente contra a voltagem, pode-se conseguir informação sobre a natureza e a concentração do material. Um aparelho no qual a voltagem aplicada aumenta a uma taxa constante e simultaneamente faz o registro fotográfico da curva da corrente contra a voltagem. Uma vez que as curvas conseguidas por este instrumento são uma representação gráfica da polarização do eletrodo gotejante, o aparelho foi denominado polarógrafo, e os registros obtidos com ele são os polarogramas; o registrador fotográfico original está substituído por um registrador gráfico e, em algumas circunstâncias, por um osciloscópio.

A polarografia convencional c.c. está limitada, no melhor dos casos, a soluções com eletrólitos com as concentrações maiores que 10^{-5}M, e dois íons diferentes só podem ser investigados quando os respectivos potenciais de meia-onda diferirem por pelo menos 0,2V. Estas limitações se devem, em grande parte, à corrente de condensador associada com o carregamento elétrico de cada gota de mercúrio, à medida que ela se forma; para superar este problema, imaginaram-se vários procedimentos, que incluem:

a) polarografia de pulsos

b) polarografia de varredura rápida

c) polarografia de corrente alternada senoidal

d) análise extrativa

Estes procedimentos modificados envolvem o uso de polarógrafos de construção especial:

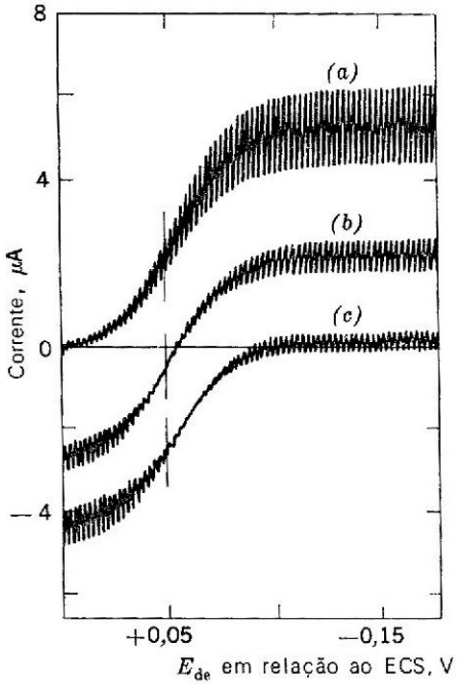
a) Inorgânicas. Muitos ânions, cátions e algumas moléculas, inorgânicos, podem ser determinados polarograficamente. As ondas de redução catódica são particularmente valiosas para a determinação de cátions de metais de transição.

O método polarográfico aplica-se à determinação de ânions como o bromato, o iodato, o dicromato, o vanadato etc. Os íons hidrogênio estão envolvidos em muitos destes processos de redução e o eletrólito suporte deve, por isso, ser adequadamente tamponado.

As aplicações típicas no campo inorgânico são as análises de minerais, de metais (inclusive de ligas), de fertilizantes, de águas naturais de efluentes industriais e de atmosferas poluídas. A técnica também pode ser usada para estabelecer as fórmulas de vários complexos.

b) Orgânicas, Muitos grupos funcionais orgânicos sofrem redução ou oxidação num eletrodo gotejante e prestam-se, por isso, a determinações polarográficas. Em geral, as reações dos compostos orgânicos no eletrodo gotejante são mais lentas e frequentemente mais complicadas que as reações dos íons inorgânicos, não obstante, as investigações polarográficas podem ser úteis para a determinação da estrutura e para análise qualitativa e quantitativa.

Figura 1.18 - Polarogramas de a) ferro(III) 1,4 mF, b) ferro(II) 0,7mF cada ume c) ferro(II) 1,4 mF. (*JohnWiley & Sons, Inc., New York*).



Embora alguns compostos orgânicos possam ser investigados em solução aquosa, é frequentemente necessário acrescentar um solvente orgânico a fim de a solubilidade ser maior; os solventes apropriados, miscíveis com a água, incluem o etanol, o metanol, o l,2- etanodiol, a dioxana, a acetonitrila e o ácido acético (etanóico).Em alguns casos é necessário usar um solvente puramente orgânico, e empregam-se então reagentes anidros, como o ácido acético, a formamida e a dietilamina; os eletrólitos suporte nestes solventes incluem o perclorato de lítio e os sais de tetralquilamônio R_4NX (R = etil ou butil; X = iodeto ou perclorato).

Pode-se esperar que os seguintes grupos funcionais reajam no eletrodo gotejante.

C=C quando conjugada com outra ligação dupla ou com um anel aromático;

C=C quando conjugada com um anel aromático;

C__X (X = halogênio), com algumas exceções;

C=O (aldeídos, cetonas, quinonas);

COOH os ácidos monocarboxílicos simples não reagem, mas os ácidos dicarboxílicos com os grupos carboxílicos conjugados um com o outro reagem;

C=N;

Grupos nitro, nitroso e azo;

Heterociclos com dois ou mais átomos de nitrogênio no anel;

C=S;

S__S, S__H (os mercáptans dão uma onda anódica).

Os métodos polarográficos podem ser usados para examinar alimentos e produtos alimentícios; materiais biológicos; herbicidas, inseticidas e pesticidas; petróleo e produtos do petróleo; fármacos. O exame de amostras de sangue e de urina se faz frequentemente para verificar a presença de drogas e obterem-se resultados quantitativos. Os detectores polarográficos são usados no acompanhamento dos efluentes de colunas cromatográficas, inclusive na cromatografia líquida de alta eficiência.

Quando não se dispõe de informação sobre o comportamento polarográfico de uma substância, é necessário levar em conta que, além da onda polarográfica normal associada à redução e à difusão das espécies investigadas, podem atuar outros fatores que influenciam a corrente observada.

Condutimetria

A medição direta da condutividade é, potencialmente, um procedimento muito sensível para a medição de concentrações iônicas, mas deve ser usada com cautela, pois qualquer espécie com carga elétrica, presente numa solução, contribuirá para a condutância total.

As medições condutimétricas também podem ser usadas para determinar o ponto final de muitas titulações, mas o uso está limitado a sistemas

relativamente simples, nos quais não há quantidade excessiva de reagentes presentes. Assim, muitas titulações de oxidação, que exigem a presença de quantidades relativamente grandes de ácidos, não são apropriadas para a titulação condutimétrica. As titulações condutimétricas foram superadas, em grande medida, pelos procedimentos potenciométricos, mas há ocasiões em que o método condutimétrico pode ser vantajoso.

A monitoração condutimétrica de rios e de lagos é usada para controlar a poluição e, na oceanografia, as medições condutimétricas são efetuadas para determinar a salinidade das águas. Nestas medições é possível, frequentemente, ajustar o medidor de modo a eliminar o efeito de correntes elétricas de fundo, e assim as leituras da condutividade indicam, diretamente, o nível de poluição (ou de salinidade). O medidor é calibrado contra soluções de concentração conhecida de eletrólito apropriado; o cloreto de sódio, por exemplo, nas medições de salinidade.

A adição de um eletrólito a uma solução de outro eletrólito, em condições que não provoquem apreciável alteração do volume, afetará a condutância da solução conforme possam ocorrer, ou não, reações iônicas.

Quando não ocorrer reação iônica, como na adição de um sal simples a outro, a condutância será, simplesmente, aumentada. Se ocorrer reação iônica, a condutância pode ou crescer ou decrescer; assim, na adição de uma base a um ácido forte, a condutância diminui em virtude da substituição dos íons hidrogênio, que têm condutividade elevada, por um outro cátion, de menor condutividade. Este é o princípio básico das titulações condutimétricas, ou seja, a substituição de íons, que têm certa condutividade, por outros íons, com outra condutividade.

Coulometria

A análise coulométrica é uma aplicação da Primeira Lei de Faraday, da eletrólise,que pode ser expressa na forma: o avanço de uma reação num eletrodo é diretamente proporcional à quantidade de eletricidade (carga elétrica) que passa pelo eletrodo. Para cada mol de alteração química num eletrodo são necessários 96487 *x n* coulombs, isto é, a constante de Faraday multiplicada pelo número de elétrons envolvidos na reação eletródica. O peso de substância produzida ou consumida numa eletrólise que envolveu *Q* coulombs é então dado por

$$W = \frac{M_r x Q}{96487 n}$$ (Equação1.19)

onde M é a massa atômica relativa (ou a massa molecular relativa) da substância libertada ou consumida. Os métodos analíticos baseados na medição de uma quantidade de eletricidade, e na aplicação da Equação 1.19, são os métodos coulométricos - denominação derivada de “coulomb”.

Existem duas técnicas coulométricas distintamente diferentes: (1) a análise coulométrica com o potencial do eletrodo de trabalho controlado e (2) a análise coulométrica com a corrente constante. No primeiro método, a substância determinada reage com eficiência de corrente de 100% no eletrodo de trabalho, cujo potencial é controlado. O completamento da reação é indicado pela diminuição da corrente até praticamente zero, e a quantidade de substância consumida se obtém ou pela leitura de um coulômetro em série com a célula da eletrólise, ou mediante um dispositivo integrador da corrente contra o tempo. No método (2), faz-se a eletrólise de uma solução da substância a ser determinada mantendo-se a corrente constante, até o término da reação (que se detecta por uma característica perceptível da solução ou mediante métodos amperométricos, potenciométricos ou espedrofotométricos), e abre-se então o circuito. A quantidade total de eletricidade que circulou é calculada pelo produto da corrente (em amperes) pelo tempo (em segundos); na prática dos dias de hoje, incorpora-se um integrador eletrônico ao circuito.

A coulometria a potencial controlado só é aplicável a um número limitado de substâncias que sofrem reação quantitativa num eletrodo durante a eletrólise. Com a coulometria a corrente constante ou controlada, o domínio de substâncias que podem ser determinadas pode ser consideravelmente ampliado e incluir muitas que não reagem quantitativamente num eletrodo. A eletrólise a corrente constante é empregada para gerar um reagente que reage estequiometricamente com a substância a ser determinada. A quantidade de substância que reage é calculada mediante a Lei de Faraday, e a quantidade de carga elétrica que circula pode ser calculada pela simples cronometragem da eletrólise. Uma vez que a corrente pode ser fixada num intervalo que vai de 0,1 a100mA, por exemplo, é possível determinar quantidades de material que correspondem a 1×10^{-9} até 1×10^{-6} moles por segundo do tempo da eletrólise. Na análise titrimétrica, o reagente é adicionado mediante uma bureta; nas titulações coulométricas o reagente é gerado eletricamente e a sua quantidade é calculada pelo conhecimento da corrente e do tempo de

geração. O elétron se torna o reagente padrão. No que se refere a muitos aspectos, por exemplo, percepção dos pontos finais, o procedimento difere muito pouco das titulações ordinárias.

As exigências fundamentais de uma titulação coulométrica são: (1) A reação eletródica que gera o reagente deve ter eficiência de 100% e (2) o reagente gerado deve reagir estequiometricamente com a substância titulada, preferivelmente com rapidez. O reagente pode ser gerado diretamente no seio da solução-problema, ou, menos frequentemente, pode ser gerado numa solução externa que aflui continuamente na solução-problema.

Em virtude da facilidade com que se mede, com alto grau de exatidão, pequena quantidade de eletricidade, o método tem uma elevada sensibilidade. A titrimetria coulométrica tem diversas vantagens importantes.

1. Não se precisa de soluções padrões e, no lugar destas, o coulomb se torna padrão primário de trabalho.

2. Podem ser usados reagentes instáveis, como o bramo, o cloro, o íon prata (II) (Ag2+) e o íon titânio (III), pois são gerados e imediatamente consumidos; não há perdas de estocagem nem alterações do título.

3. Podem ser geradas, quando necessárias, quantidades muito pequenas de titulantes. Com isto ficam eliminadas as dificuldades pertinentes à padronização e à estocagem de soluções diluídas, e o procedimento se adapta idealmente para o uso em escala micro ou semimicro.

4. Não há diluição da solução-amostra no procedimento de geração interna.

5. Podem ser conseguidos resultados mais exatos pela pré-titulação da solução geradora antes da adição da amostra. Desta forma, será minimizado o efeito de impurezas na solução geradora.

6. É fácil adaptar o método (que tem uma essência principalmente elétrica) a controle remoto. Esta possibilidade é importante na titulação de materiais radioativos ou perigosos. Também pode ser adaptado ao controle automático, em virtude da relativa facilidade do controle automático da corrente elétrica.

Existem diversos métodos para a detecção dos pontos finais nas titulações coulométricas. São os seguintes.

a) Indicadores químicos, que não podem ser - eletroativos. Os exemplos incluemo metilorange para o bromo, o amido para o iodo, a diclorofluoresceína para o cloreto e a eosina para o brometo e o iodeto.

b) Observações potenciométricas. A geração eletrolítica avança até que a f.e.m. de um eletrodo de referência contra um eletrodo indicador, colocados na solução-problema, atinja um valor predeterminado, correspondente ao ponto de equivalência.

c) Procedimentos amperométricos. São baseados no estabelecimento de condições em que ou a substância que está sendo determinada, ou (como é mais usual) o titulante, sofre uma reação no eletrodo indicador, o que provoca uma corrente proporcional à concentração da substância eletroativa. Mantendo-se o potencial do eletrodo indicador constante, ou quase constante, o ponto final pode ser determinado pela modificação da corrente elétrica durante a determinação.

d) Método biamperométrico (com eletrodo polarizado).

e) Observações espectrofotométricas. A célula de titulação é uma cubeta de um espectrofotômetro (com 2 em de espessura para a luz). O agitador de hélice de vidro, operado mecanicamente, e o eletrodo de trabalho de platina são localizados na célula e ficam fora da trajetória dos raios luminosos. O eletrodo auxiliar é um eletrodo de platina em ácido sulfúrico diluído, colocado numa outra cubeta - também localizada no porta-cubetas do instrumento - e acoplado à célula de titulação por uma ponte de sal num tubo em U invertido. Escolhe- se o comprimento de onda apropriado. Antes do ponto final, a absorbância varia muito lentamente, mas, além do ponto de equivalência, a resposta cresce linear e rapidamente.

Eletroforese

Constitui o fenômeno da migração de partículas eletricamente carregadas quando submetidas a um campo elétrico. Se a carga da superfície da partícula iônica considerada for positiva, sua migração será no sentido de alcançar o catodo; se for negativa a partícula migrará para o anodo.

O fator mais importante pelo qual a eletroforese se distingue de outras técnicas de separação de componentes de uma mistura repousa no fato de todas as partículas de mesma espécie possuírem a mesma carga e se repelirem mutuamente, evitando assim conglomerações, formação de complexos e inter-reações. Cada partícula migra independentemente das outras, na forma mais estável e quimicamente menos reativa, conservando deste modo sua estrutura e propriedades. A técnica eletroforética é aplicável a todos os íons, desde os inorgânicos até macromoléculas, como as proteínas.

Os suportes mais empregados são o papel de filtro, acetato de celulose, gel de amido, gel de ágar ou gel de acrílico. As condições recomendadas para a separação analítica de diversos tipos de compostos, pela eletroforese em papel de filtro, são indicadas na tabela 1.7.

Tabela 1.7 - Condições recomendadas para a separação analítica por eletroforese em papel de filtro.

AMOSTRA	TAMPÃO	REVELADOR
Cátionsinorgânicos	piridina,ácidoacético	ácidoviolúrico
Ânionsinorgânicos	boratode sódio	quinidina
Purinas	boratode sódio	difenilcarbazida
Aminoácidos	ácidofórmico,ácidoacético	nitratode cério
Proteínas	ácidodietilbarbitúrico,hidróxi-dodesódio	negrodeamido
Alcalóides	boratode sódio	reagentedeDragendorff
Esteróideshidrossol	piridina,ácidoacético	dinitrofenil-hidrazina

- ELETROFORESE SEM SUPORTE

Método baseado num limite móvel vertical entre uma solução tamponada de proteína e uma solução sobrenadante menos densa formada pelo tampão sozinho. Um gradiente elétrico de poucos volts por centímetro, aplicado através do limite, causa a migração da proteína na direção determinada por sua carga a um dado pH e o limite se move de acordo. Observa-se a posição do limite pela brusca mudança do índice de refração. Emprega-se um sistema óptico complexo baseado em fotografia schlieren a fim de dar resultados que se podem interpretar tanto qualitativa quanto quantitativamente.

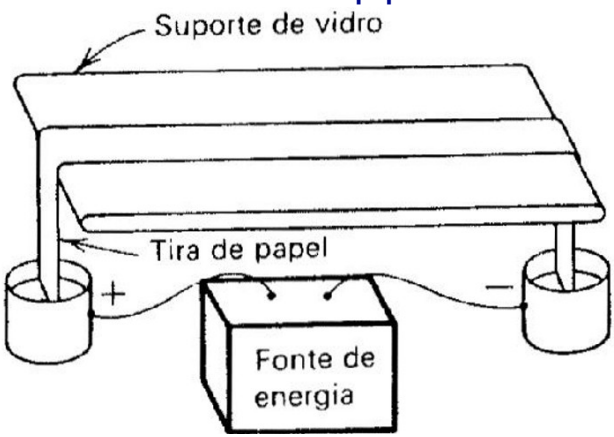
Um tratamento matemático mostra que a derivada $\partial n/\partial x$, onde n é o índice de refração e x, a distância medida na direção de migração, segue uma curva gaussiana à medida que se transpõe o limite. Assim, em geral,

uma mistura de proteínas mostrará, após eletroforese, uma série de picos gaussianos mais ou menos separado, de acordo com a mobilidade relativa das várias espécies.

- ELETROFORESECOMSUPORTE

A eletroforese também pode ocorrer nos poros de uma folha de papel de filtro ou no meio de um gel. A figura 1.19 mostra os elementos de um aparelho para eletroforese em papel. Coloca-se sobre uma placa de vidro uma tira de papel de filtro com as extremidades mergulhadas em soluções tamponadas. Um par de eletrodos ligados aos terminais de uma fonte de voltagem dec. c. ajustável fazem o contato elétrico entre as duas soluções. Umedece- se a folha com um eletrólito diluído coloca-se a amostra no centro com um conta-gotas e aplica-se um potencial de várias centenas de volts. Deve-se cobrir a faixa de papel de algum modo para evitar a evaporação do solvente e, a não ser nas unidades menores, deve-se esfriá- la com água, pois se dissipa no papel considerável potência elétrica. Podem-se combinar essas duas funções em uma tampa colocada em contato com o papel e munida de serpentinas de refrigeração.

Figura 1.19 - Características essenciais de um aparelho para eletroforese em papel.



A separação das espécies carregadas dependerá primariamente de suas mobilidades relativas. Em alguns casos, pode haver interação específica entre o soluto e o papel, que tenderá a retardar a passagem ao longo do papel, como na cromatografia. Observar que qualquer efeito cromatográfico está agindo paralelamente ao campo elétrico.

Um procedimento comparável é a eletroforese em gel. Pode-se moldar diretamente uma camada delgada de um gel no leito de um aparelho com papel de filtro pendendo pelas extremidades, agindo com o pavio a fim de estabelecer contato com os recipientes dos eletrodos. Mostraram-se úteis os seguintes géis: gel de amido, ágar, agarose, copolímeros de cloreto e acetato de polivinila, poliacrilamida e acetato de celulose. Também se utilizou vidro poroso como um suporte para eletroforese.

Deve-se sempre proteger a eletroforese efetuada em um meio poroso contra um efeito destrutivo que é a eletrosmose. Esta se origina da carga adquirida na superfície do sólido (potencial zeta). A carga faz com que a substância aja quase como um fraco trocador de íons atraindo íons de carga oposta. Portanto haverá um verdadeiro movimento de íons (principalmente componentes do tampão) em direção ao eletrodo de sinal oposto ao da carga do sólido. Isso produzirá um fluxo real do solvente na mesma direção, por osmose, tendendo a manter constante a concentração do tampão.

Suportes diferentes variam tanto em sinal como em valor dos potenciais zeta. Algumas vezes é possível misturarem-se duas substâncias na preparação de um gel, de modo que o efeito eletrosmótico de uma será compensada pela outra. Quando não se puder fazer isso (como com papel ou vidro poroso), o efeito deverá ser medido e corrigido. Geralmente, a medida é feita adicionando-se uma espécie não-carregada à amostra e observando quão distante ela se move durante a experiência.

- ELETROCROMATOGRAFIA

A aplicação concomitante das técnicas de eletroforese e cromatografia em um suporte de papel mostrou-se muito proveitosa. A folha de papel, comumente, é suspensa verticalmente no solvente (geralmente um tampão) descendo de um reservatório no topo. Aplica-se o campo elétrico horizontalmente através de algum tipo de tiras de contato ao longo dos lados da cortina de papel.

Métodos ópticos

A principal classe de métodos baseia-se na interação da energia radiante com a matéria, vamos rever algumas propriedades pertinentes tanto

da radiação, como da matéria, e depois discutir aquelas características da instrumentação óptica que se aplicam a todas ou a varias regiões espectrais em comum.

Um feixe de radiação consiste de energia que é emitida por uma fonte e propagada através de um meio ou de uma série de meios a um receptor onde ela é absorvida. Em seu percurso, da fonte ao último absorvente, o feixe pode sofrer absorção parcial pelo meio a través do qual ele passa; pode mudar de direção por reflexão, refração ou difração; e pode tornar-se parcial ou totalmente polarizado.

O espectro de energia radiante é convenientemente dividido em várias regiões, como mostrado na tabela 1.8. Os limites dessas regiões são determinados pelos limites práticos de métodos experimentais de produção e detectação das radiações. Os valores da tabela não têm especial significado em si e devem ser considerados apenas como separações nítidas.

A diferenciação das regiões espectrais tem significado adicional para o químico, no sentido de que as interações físicas seguem diferentes mecanismo se fornecem diferentes tipos de informação. As mais importantes transições atômicas ou moleculares pertinentes a regiões sucessivas são:

Raios X	Elétrons das camadas KeL
Ultravioleta afastado	Elétrons de camadas intermediárias
Ultravioleta próximo e visível	Elétrons de valência
Infravermelho próximo e médio	Vibrações moleculares
Infravermelho afastado	Rotações moleculares e vibrações fracas
Microondas	Rotações moleculares

Tabela 1.8 - Regiões do espectro eletromagnético*.

Limites de comprimento de onda				
Nome	**Unidades Usuais**	**Metros**	**Limites de frequência, Hz****	**Limites de números de onda, cm-1*****
Raio X	10^{-2}-10^{2}A	10^{-12}-10^{-8}	10^{20}-10^{1}6	
Ultravioleta afastado	10-200nm	10^{-8}-$2x10^{-7}$	10^{16}-10^{15}	25.000-13.000
	200-400nm	$2x10^{-7}$-$4,0x10^{-7}$	10^{15}-$7,5x10^{14}$	
Ultravioleta próximo Visíveis	400-750nm	$4,0x10^{-7}$-$7,5x10^{-7}$	$7,5x10^{14}$-$4,0x10^{14}$	

Limites de comprimento de onda				
Nome	**Unidades Usuais**	**Metros**	**Limites de frequência, Hz****	**Limites de números de onda, cm-1*****
Infravermelho próximo***	0,75-2,5μ	$7,5x10^{-7}$-$2,5x10^{-6}$	$4,0x10^{14}$-$1,2x10^{14}$	13.000-4.000
Infravermelho médio***	2,5-50μ	$2,5x10^{-6}$-$5,0x10^{-5}$	$1,2x10^{14}$-$6,0x10^{12}$	4.000-200
Infravermelho afastado***	50-1000μ	$5,0x10^{-5}$-$1x10^{-3}$	$6x10^{12}$-10^{11}	200-10
Microondas	0,1-100cm	$1x10^{-3}$-1	10^{11}-10^{8}	10-10-2
Ondas de rádio	1-1000m	1-10^{3}	10^{8}-10^{5}	

**A omissão de um fator numérico é devida à precisão da delineação da região não permitir um grande número de algarismos significativos.*

*** Calculado dev = c /l onde c = 3,0x108 m/s.*

**** Os limites para a subdivisão do infravermelho seguem as recomendações da Triple Commission for Spectroscopy; J. Opt. Soc. Am., 52: 476 (1962).*

- INTERAÇÕES COM A MATÉRIA: ESPECTROS ATÔMICOS

A radiação eletromagnética se origina da desaceleração de partículas eletricamente carregada se podem ser absorvida pelo processo inverso, sua energia contribuindo para produzir aceleração. Assim, uma compreensão das interações entre a matéria e a radiação deve ser somente baseada no conhecimento da estrutura dos átomos e das moléculas.

Elétron excitado apresenta forte tendência a voltar ao seu estado normal, e, ao fazê-lo emite um quantum de radiação (um fóton). O fóton emitido possui uma quantidade de energia bem definida e uniforme, ditada pela distância dos níveis de energia. No exemplo, constitui a familiar luz amarela característica das chamas ou lâmpadas que contém sódio no estado vaporizado. Esse caso simples, onde o elétron externo é elevado de um nível de energia e depois volta, é conhecido como radiação de ressonância. A importante técnica analítica conhecida como absorção atômica baseia-se nesse fenômeno.

Com uma fonte de energia mais poderosa, muitos elétrons (não apenas os mais externos) em qualquer elemento podem ser excitados em vários graus e a radiação resultante pode conter alguns milhares de comprimentos de onda discretos e reproduzíveis, especialmente nas regiões do ultravioleta e do visível. Essa é a base do método analítico da espectroscopia de emissão.

Se a fonte de excitação for extremamente energética, um elétron interno poderá ser removido totalmente de seu átomo. Então um elétron de um nível superior pode cair para preencher a lacuna. Como a troca de energia correspondente a essa transição é muito maior que no caso dos elétrons excitados, os fótons irradiados serão de muito maior frequência e, correspondentemente, de menor comprimento de onda. Isso descreve a emissão de raios X de átomos sujeitos a bombardeamentos, por exemplo, por feixe de elétrons em grande velocidade.

- ESPECTROS DE ABSORÇÃO

Transições dentro das moléculas são geralmente estudadas pela absorção seletiva da radiação que as atravessa e, menos frequentemente, pelos processos de emissão como fluorescência e fosforescência. As transições entre os níveis eletrônicos ocorrem nas regiões do ultravioleta e do visível; aquelas entre os níveis vibracionais dentro do mesmo nível eletrônico, no infravermelho próximo e médio; e aquelas entre níveis rotacionais próximos, nas regiões do infravermelho afastado e de microondas.

As transições eletrônicas envolvem saltos de elétrons para vários subníveis, de modo que o espectro de absorção no ultravioleta sempre consiste de bandas devido ao espalhamento da energia dos fótons necessário para excitar moléculas de todos os vários estados vibracionais e rotacionais do nível fundamental a um número relativamente elevado de estados vibracionais e rotacionais dos níveis excitados. Os espectros de absorção são facilmente medidos em cada região espectral e são de grande utilidade em estudos analíticos, como se tornará amplamente evidente.

Fluorescência

A energia ganha por uma molécula que absorve um fóton não permanece nela, mas é perdida ou degradada através de vários tipos de mecanismos. Ela pode ser emitida sob a forma de radiação do mesmo comprimento de onda da energia absorvida (fluorescência ressonante). De maior importância na química das soluções é o caso onde uma parte da energia é degradada a calor, abaixando a energia da molécula ao nível vibracional e rotacional mais baixo, dentro do mesmo nível eletrônico (singlete). O restante da energia é então irradiado para que a molécula volte ao seu estado fundamental. Esse é o fenômeno da fluorescência. A radiação emitida apresenta menor energia por fóton que a radiação excitante e, portanto, possui um maior comprimento de onda.

Muitos compostos orgânicos, e alguns inorgânicos, quando irradiados com luz ultravioleta, apresentam fluorescência no espectro visível. A fluorescência é também importante no campo dos raios X, onde a irradiação de uma amostra com raios X de alta energia constitui um método conveniente de excitar espectros de raios X de baixa frequência.

Fosforescência

Em algumas moléculas é possível obter-se uma transição, não-radiante, a partir de um estado singlete excitado ao correspondente nível triplete; a partir do qual a energia restante é irradiada, enquanto a molécula reverte a seu estado fundamental. Entretanto o estado triplete é metaestável, o que significa que é pequena a probabilidade de a transição voltar ao estado singlete fundamental. Como resultado, a fosforescência pode persistir por um intervalo de tempo mensurável depois que a radiação excitante foi removida; ao contrário do que ocorre com a fluorescência, que não apresenta uma persistência mensurável.

Espectros Raman

Um fenômeno que apresenta alguma relação com a fluorescência é o *Efeito Raman*. Aqui também a radiação é emitida pela amostra com uma mudança do comprimento de onda da radiação excitante incidente. Mas, enquanto que para excitar uma fluorescência a amostra deve absorver a radiação primária, para produzir o efeito Raman a radiação incidente não deve ser absorvida apreciavelmente. A variação do comprimento de onda no efeito Raman é causada pela remoção de energia dos quanta da radiação incidente para levar as moléculas a estados vibracionais mais elevados. Assim, o quanta emergente pode ser imaginado como sendo o mesmo que entrou, mas com menor energia.

Como os níveis vibracionais são sujeitos às regras quânticas, a variação de energia no efeito Raman também é quantizada e observam-se discretos deslocamentos no comprimento de onda. Ocasionalmente há um deslocamento Raman para maiores energias. Esse efeito é maior para as moléculas que são facilmente excitadas, de modo que uma parte relativamente grande delas já possui um excesso de energia vibracional em relação ao estado fundamental. Esse excesso de energia pode ser perdido para a radiação no inverso do processo mais comum. As linhas assim produzidas

no espectro são conhecidas como linhas *anti-Stokes*, em contraste com as linhas *Stokes*, que têm maior comprimento de onda que a fonte excitante.

As transições vibracionais podem ser observadas tanto na absorção no infravermelho como no efeito Raman, mas nem todas as transições possíveis são observadas em ambos. Pode se mostrar, pela teoria da mecânica quântica, que a absorção no infravermelho resultará apenas das vibrações que são acompanhadas por uma variação no momento dipolar da molécula, isto é, onde os centros de carga positiva são deslocados um em relação ao outro em vários graus de acordo com a vibração da molécula. Por outro lado, apenas modos vibracionais que causam uma variação na polarizibilidade são visíveis na espectroscopia Raman. Polarizibilidade pode ser definida como a capacidade de uma molécula se deformar por um campo elétrico, separando temporariamente os centros das cargas positivas e negativas.

Assim, para um estudo estrutura molecular, as técnicas Raman e infravermelho se suplementam mutuamente; para fins analíticos, a escolha pode depender de fatores como conveniência e disponibilidade de equipamento.

- REFRAÇÃO

Voltemos agora aos fenômenos atômicos e moleculares para tratar dos fenômenos referentes à interação da matéria com a radiação.

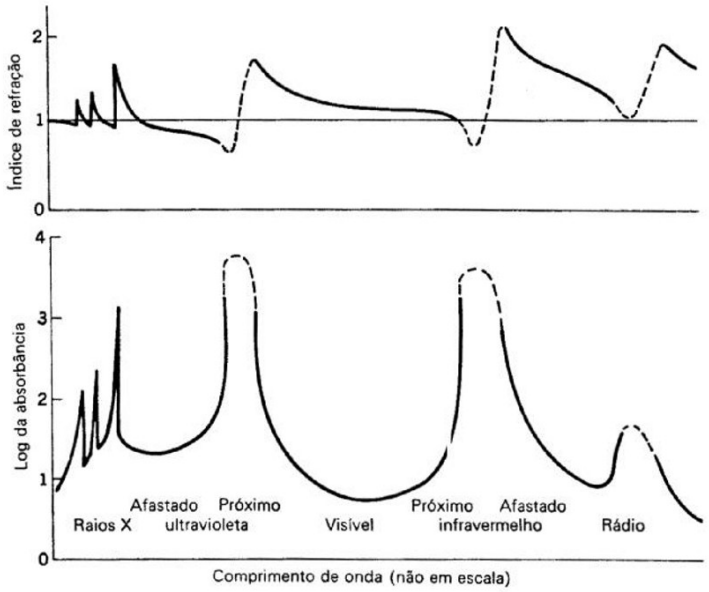
O índice de refração é uma importante propriedade da maior parte da matéria. É definido como a razão da velocidade da radiação de determinada frequência no vácuo e em outro meio. A variação do índice de refração de uma substância em função do comprimento de onda é chamada dispersão refrativa ou simplesmente dispersão. A dispersão de uma substância através do espectro eletromagnético está intimamente relacionada com o grau de radiação absorvida. Em regiões de alta frequência, o índice de refração diminui com o aumento do comprimento de onda (não linearmente); em regiões de alta absorbância é difícil medir o índice com precisão, mas deve apresentar um aumento brusco com o aumento do comprimento de onda. A figura 1.20 mostra esquematicamente o espectro de absorção e a curva de dispersão.

- POLARIZAÇÃO E ATIVIDADE ÓPTICA

Outra propriedade algumas vezes mostrada pela matéria é a sua capacidade para polarizar a luz. Um feixe de radiação normal pode ser imaginado como um feixe de ondas com seu movimento vibratório distribuído sobre uma série de planos, cada um deles incluindo a linha de propagação. O material polarizante tem a propriedade de eliminar um desses componentes da vibração e a de deixar atravessar o outro. Assim, o feixe emergente consiste de vibrações em um único plano e se chama plano-polarizado.

Um segundo polarizador (chamado analisador) atravessando o feixe deixará passar, analogamente, apenas o componente da luz vibrando paralelamente ao seu eixo. Como o feixe é sempre polarizado, em uma determinada posição praticamente passará toda a radiação, mas, girando o analisador de um ângulo de 90°, nada passará.

Figura 1.20 - Índice de refração e absorbância como funções de comprimento de onda para todo o espectro eletromagnético. Esquema para uma substância hipotética.



A polarização é importante em química devido à capacidade mostrada por alguns cristais e líquido de girarem o plano da luz polarizada que os atravessa. Essa propriedade é conhecida como atividade óptica. Sua variação com o comprimento de onda é chamada dispersão rotatória e se relaciona à regiões de absorção da mesma maneira que a dispersão refrativa.

Um número de substâncias cristalinas transparentes mostra um fenômeno chamado dupla refração ou birrefringência, que consiste no fato de que, quando um feixe de luz passa pelo cristal, é desdobrado em dois feixes de igual intensidade, que diferem entre si de um pequeno ângulo. Os dois feixes são plano-polarizados a 90º um do outro. Esse efeito de grande valor na identificação e estudos de cristais é também importante, pois permite o planejamento de dispositivos úteis na obtenção e medida da luz polarizada.

Vários componentes ópticos podem servir como polarizadores. Uma classe de polarizadores consiste em prismas construídos de cristais birrefringentes, especialmente quartzo ou calcita, cortados em determinada direção em relação a seus eixos ópticos e usados aos pares, tanto em contato como comum espaço de ar entre eles. Essa associação de prismas geralmente recebe o nome de seus inventores; o mais conhecido é o de Nicol, mas os de Glan-Thompson e o de Rochon são algo superiores para uso em instrumentos. Para detalhes veja qualquer texto de óptica.

- FONTES DE RADIAÇÃO

De um ponto de vista puramente físico é conveniente classificar as fontes de acordo com o fato de elas produzirem espectros contínuos ou descontínuos.

Fontes contínuas (algumas vezes chamadas·fontes “brancas”) emitem radiações em uma larga faixa de comprimentos de onda. Elas são utilizadas no estudo dos espectros de absorção e como fontes de iluminação em outros campos como microscopia e turbidimetria.

As fontes mais comuns de radiações contínuas baseiam-se na incandescência. Qualquer substância a uma temperatura acima do zero absoluto emite radiação.

- LASERS

Um *laser* é uma fonte de radiação monocromática e extremamente coerente, principalmente nas regiões do vermelho e infravermelho. A ação *laser* resulta da presença dessa energia radiante na frequência exatamente requerida, estimulando a emissão pelos átomos de crômio meta estável restantes, de modo que o fluxo radiante cresça rapidamente. Em cada reflexão escapa alguma luz da extremidade parcialmente prateada, constituindo

a saída do dispositivo. A ação é tão eficiente que é emitida uma grande pulsação de luz monocromática em um período de 0,5 ms. A potência em cada pulsação pode atingir o nível de megawatt.

Laser é a abreviação de *light amplification through stimulated emission of radiation*, ou seja, amplificação da luz através de emissão estimulada de radiação.

A luz de um *laser* tem várias propriedades particulares. É altamente monocromática, embora possa ser produzido um número relativamente pequeno de comprimentos de onda discretos. A luz emitida é coerente, o que significa que as ondas originadas por todos os átomos da substância emissora estão em fase entre si (o que não é verdadeiro para as fontes de luz convencionais). Em parte, como consequência da coerência, o feixe de radiação laser colimado mostra pouquíssima tendência a dispersar-se (perder a colimação) à medida que se propaga. Isso permite a concentração de uma grande quantidade de energia em um pequeno alvo, mesmo a distância considerável.

A importância dos lasers para fins analíticos baseia-se no alto grau de monocromaticidade e nos elevados níveis de potência que podem ser alcançados. Os lasers encontram aplicações como fonte de aquecimento localizado, como excitadores na espectroscopia Raman, como fonte de iluminação em interferometria de precisão, etc.

Filtros

Um filtro é um dispositivo que transmitirá radiações de alguns comprimentos de onda, mas que absorvem total ou parcialmente outros comprimentos de onda. Os filtros usados na região do visível são geralmente de vidro colorido.

Monocromatizadores

Um monocromatizador é um dispositivo que permite isolar uma banda de comprimentos de onda, geralmente muito mais estrita que a obtida por um filtro. A definição do poder de resolução do monocromatizador é dada pela Equação 1.20.

$$R = \lambda / \Delta\lambda \qquad \text{(Equação1.20)}$$

Onde λ, é a média dos dois comprimentos de onda.

Um espectrógrafo é um instrumento semelhante a um monocromatizador sem a fenda de saída. Um filme ou chapa fotográfica é montado de modo que comprimentos de onda sucessivos sejam focalizados em pontos sucessivos. Assim, uma região espectral inteira pode ser fotografada simultaneamente.

Um espectrofotômetro é um instrumento formado por uma fonte de radiação contínua, um monocromatizador e um detector, tal como uma cela fotoelétrica adequada para observar e medir um espectro de absorção.

- DETECTORESDERADIAÇÃO

A energia das radiações eletromagnéticas pode ser detectada e medida por meio dos efeitos químicos, da produção de calor, da produção de variações eletrônicas na matéria e por indução eletromagnética direta (na região de microondas).

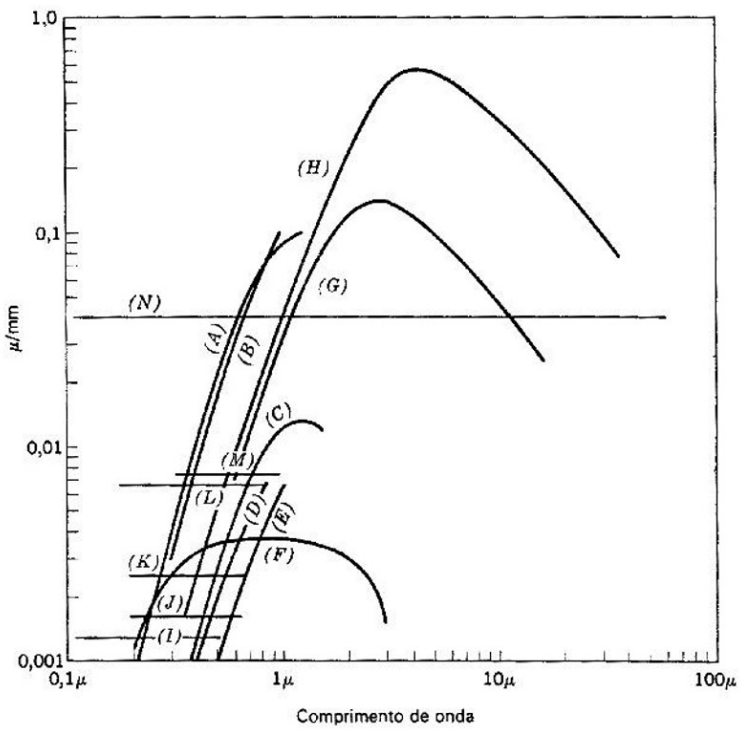
Detecção Fotoquímica

Os detectores fotoquímicos são dispositivos integradores, no sentido de que fornecem respostas cumulativas a toda radiação incidente durante o período de tempo em que são expostos, sem considerar as variações de fluxo durante um curto espaço de tempo.

Fotografia

As radiações suficientemente energéticas são capazes de dissociarem uma variedade de compostos químicos, incluindo os haletos de prata.

Figura 1.21- Curvas de largura de banda efetiva e intervalos úteis para vários espectrofotômetros e espectrógrafos. As curvas referem-se aos seguintes: A) Beckman Modelo DU com Littrow de quartzo; a curva estende-se até 0,00083m/mm em 0,2m, B) Beckman Modelo B, prisma de vidro de Féry; C) Modelo LEP do Laboratórie d'Électronique et de Physique Appliquées, Paris, quatro prismas de quartzo em série; a curva estende-se até 0,00058m/mm em 0,3m; D) Espectrógrafo Bausch & Lomb de Littrow grande de quartzo, a curva estende-se até 0,000lm/mm em 0,2m; E) o mesmo com óptica de vidro, a curva estende-se até 0,0003m/mm em 0,35m; F) Cary Modelo 14 combinando os monocromatizadores de prisma de quartzo de Littrow e de rede de 600 linhas por milímetro; G) Beckman IR4 com prisma de NaCl estendido; H) o mesmo com prisma de CsBr, estendido; prepararam-se as curvas G e H a partir da literatura da Beckamn para a região à direita do máximo e estendida a comprimentos de onda mais curtos por comparação normalizada com dados provenientes de Harshaw Chemical Co; essa região estendida não corresponde a nenhum instrumento comercial; I) McPherson Modelo 218 monocromador a vácuo com rede de 2.400linhas por milímetro; J) Bausch & Lomb Spectronic-505 com rede de 1.200 linhas por milímetro; K) espectrofotômetro Durram de Fluxo Interrompido com rede de 1.180 linhas por milímetros; L) espectrofotômetro Phoenix de precisão de duplo comprimento de onda com rede de 600 linhas por milímetro; M) Bausch & Lomb Spectronic-20 com rede de 600 linhas por milímetro; N) McPherson, o mesmo que em I), com rede de 75 linhas por milímetro.



Ionização de um Gás

Outro efeito da radiação energética que pode ser classificado como fotoquímico é a produção de pares de íons em um gás. Isso é muito útil na detecção e medidas na região de raios *X* e também é aplicável na observação de radiações nucleares, tanto de partículas como eletromagnéticas. Os instrumentos usados nessas medidas são câmaras de ionização, contadores proporcionais e contadores Geiger, que diferem entre si especialmente no sistema elétrico de coletar íons.

Fotoválvulas a vácuo

De acordo com o efeito fotoelétrico clássico, fótons com conteúdo de energia maior que o crítico, quando incidem em uma superfície metálica, provocam a libertação de elétrons. Esse princípio é usado em válvulas fotoemissoras a vácuo e cheias de gás.

Fotoválvulas a gás são semelhantes na construção, mas contém um gás nobre à pressão de poucos décimos de torr. A ionização dos átomos do gás por fotelétrons resulta em uma amplificação de talvez dez vezes. As fotoválvulas a gás são largamente usadas para a reprodução dos sons e aplicações em relê, mas são raramente escolhidas em fotometria porque são um pouco menos estáveis e reproduzíveis que suas semelhantes a vácuo.

Válvulas Fotomultiplicadoras

O fotomultiplicador é um tipo de fotoválvula a vácuo assim chamado porque se consegue uma ampliação de vários milhões de vezes dentro de uma só válvula. Isso se realiza por emissão secundária.

Ao passo que uma fotoválvula comum pode ser considerada como fornecedora de vários microamperes por lúmen de radiação, a válvula multiplicadora pode tolerar uma relação de microamperes por microlúmen. Mais que alguns poucos miliamperes irão danificar a válvula, assim ela pode ser usada apenas a baixas intensidades de luz, como as encontradas frequentemente nos espectrofotômetros e fluorímetros.

Fotocelas Semicondutoras

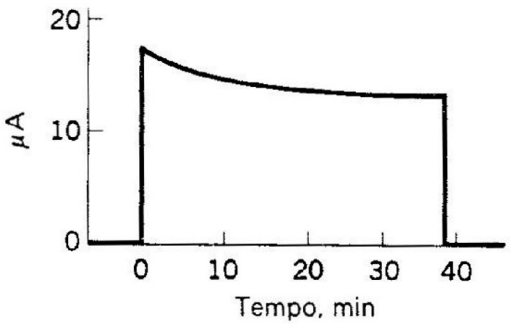
Um semicondutor é uma substância cristalina intermediária entre os condutores metálicos, de um lado, e os isolantes não-condutores, de outro.

É possível preparar uma interface de contacto entre um semicondutor e um eletrodo de metal, de modo que resulte uma ação retificadora. Os elétrons conseguem passar facilmente do semicondutor para o metal, mas somente com grande dificuldade na direção oposta. Como a iluminação provoca uma concentração maior de elétrons no semicondutor, resulta um fluxo que se manifesta como um potencial negativo no eletrodo de metal, em relação à junção metálica não-retificadora. Uma fotocela que usa esse efeito é chamada cela fotovoltaica ou barreira em camada.

As celas fotovoltaicas são muito usadas em aplicações fotométricas. Produzem corrente suficiente para operarem um microamperimetro sem requererem amplificação eletrônica. A sensibilidade espectral cobre a região visível, com um máximo no verde. A curva de sensibilidade se assemelha à do olho humano.

Quando uma cela fotovoltaica é subitamente exposta a uma luz brilhante, a saída elétrica assume bruscamente um valor um pouco acima de seu valor de equilíbrio e então cai exponencialmente a seu nível final (ver figura 1.22).

Figura 1.22 - Efeito da fadiga em uma celafotovoltaica.



Esse efeito, conhecido como fadiga, pode causar erros se sua presença não for levada considerada. O mesmo pode ser minimizado por cuidadosa escolha do nível ótimo de iluminação, resistência do circuito de medida, etc. É amplamente eliminado em circuitos de duas celas adequadamente planejados.

O fototransístor é uma unidade que combina a fotossensibilidade de um semicondutor com a capacidade de amplificação de um transístor. É usado primariamente em dispositivos de controle automático e em processadores de

dados. Muitos dispositivos semicondutores sofrem consideráveis variações com a mudança de temperatura, que não devem ser esquecidas.

Detecção através da Fluorescência

Muitas vezes a radiação pode ser detectada indiretamente por um processo de transformação de comprimento de onda. As duas aplicações comuns são: na fotografia, onde a sensibilização no ultravioleta por fluorescência já foi descrita antes, e na região dos raios X.

Um método mais amplamente utilizado para detectar raios X (também partículas provenientes do decaimento nuclear) é a contagem de cintilações. Os raios são absorvidos por um material que fluoresce, produzindo um tênue relampejar de luz visível (uma cintilação) para cada fóton de raios X absorvido.

Detecção Térmica

Em princípio a energia radiante em cada região pode ser medida por conversão em calor, seguida de uma medida do aumento de temperatura. De fato, esse é o único método passível de uma interpretação teórica quantitativa e por isso é usado em determinações absolutas e como um detector de referência para calibração.

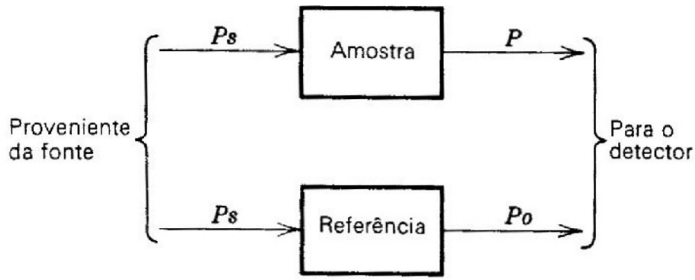
Se esse detector consistir em um número de junções de pares termoelétricos, será chamado de termopilha; se for um termítor ou termômetro de resistência de platina, será conhecido por bolômetro.

A medida da potência na região de microondas pode ser realizada com um absorvente de calor chamado calorímetro de microondas. Novamente, quando se relaciona à aplicações químicas, essa é uma referência padrão para calibrar detectores práticos de outros tipos.

- FOTOMETRIA

Há um número de arranjos de componentes ópticos e elétricos com os quais se pode medir a potência relativa de um feixe de radiação. A determinação absoluta ·da potência é muito difícil e raramente necessária em aplicações químicas. Geralmente estamos interessados na razão das potências dos dois feixes relacionados. Um exemplo importante encontra-se no detector de um espectrofotômetro. Consideremos a figura 1.23; P$_f$, a potência do feixe vindo da fonte e incidindo na cubeta, é necessariamente maior que P, potência da radiação transmitida que se dirige para o detector.

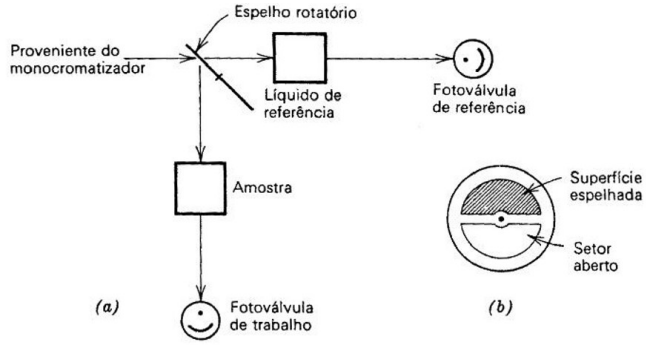
Figura 1.23 - Relações de potência em um fotômetro de feixe duplo. Admite-se que Ps, potência da fonte seja igual nas duas celas: P_o, passa pela referência; P, pela solução da amostra.



Na prática, não precisamos medir P_f, apenas P_o e P.A razão dessas quantidades é, portanto, conhecida como transmitância (T), conforme a Equação 1.21:

$$T = \frac{P}{P_0} \qquad \text{(Equação1.21)}$$

Figura 1.24 - a) Sistema fotométrico típico de dois feixes usando um setor espelhado giratório e duas fotos válvulas; b)Detalhe do setor giratório.



- MÉTODOS

Espectrofotometria de Massa

O espectrofotômetro de massa é um aparelho que identifica moléculas, ionizando-as em alto vácuo e separando-as ao passar por um campo eletrostático e um campo eletromagnético. A separação de cada íon ocorre porque a trajetória, por eles seguida no campo eletromagnético

varia de acordo com a relação massa/carga (m/z) do Íon. Entre as principais aplicações da espectrometria de massa, podem ser destacadas as seguintes: análise de isótopos; determinação de massas atômicas; análise de compostos halogenados alifáticos; análise de pesticidas; análise de poluentes da água.

Espectrometria de Absorção

Os tipos de radiações utilizados situam-se nas faixas do visível, infravermelho e ultravioleta. As mais importantes aplicações da espectrometria de absorção destinam-se às análises de medicamentos, explosivos e seus produtos residuais, saias, bebidas, plásticos, fibras etc.

Espectrografia de Emissão

O espectro é obtido fotograficamente por meio de emissão térmica ou elétrica, Quando a emissão da amostra é realizada sob condições constantes, a intensidade do espectro do elemento a ser determinado é função da concentração desse elemento. A luz emitida ao excitar a amostra, por meio de centelha, sofre dispersão na rede de difração, sendo registrada na chapa fotográfica. Por estas linhas espectrais é possível identificar a composição elementar da amostra, podendo, ao observar a chapa fotográfica, ter-se uma concepção qualitativa da amostra.

A análise espectrográfica de emissão é especialmente indicada para pequenas quantidades de amostras ou para detectar impurezas da ordem de ppb.

Espectrometria de Emissão

A amostra é preliminarmente excitada por centelha elétrica emitindo feixe radiante que passa através de um espectrofotômetro. Então o feixe é disperso nos espectros dos elementos componentes. As linhas específicas são detectadas pelo fotomultiplicador correspondente, sendo medida a razão entre as intensidades do espectro de cada elemento aser analisado e o elemento base. O quantômetro na realidade é um espectrômetro de emissão de leitura direta é empregado para a dosagem de sólidos, pós e líquidos. A característica principal da análise espectroquímica de emissão de leitura direta é a rapidez e a determinação simultânea de diversos elementos.

Usualmente este aparelho é utilizado para analisar aços, ferro fundido, ferro gusa, metais não ferrosos e ligas, ferro sinterizado, escórias,

sedimentos, minérios, óleos combustíveis, impurezas em óleos pesados, cimento, cerâmicas, vidros e semicondutores; presta-se igualmente para testar produtos intermediários no processo de produção na indústria de petróleo e na microanálise dos elementos em diferentes produtos, na análise de catalisadores e aditivos, corantes, tintas, produtos químicos e eletrólitos, solos, água de rios e esgotos industriais, na pesquisa de contaminantes do ar e estudos nos campos da medicina, farmácia e bioquímica.

Espectrofotometria de Absorção Atômica

Esta técnica emprega solução contendo o elemento a ser analisado, sendo a solução tratada com chama de modo a volatilizar-se. Um feixe de luz dotado de comprimento de onda perfeitamente definido para cada elemento atravessa a chama e uma fração da energia é absorvida pelos átomos desse elemento.

Na tabela 1.9, mostrada a seguir, é possível verificar a grande diversidade da técnica de espectrofotometria de absorção atômica.

Tabela 1.9 - Principais aplicações da espectrofotometria de absorção atômica.

CAMPO	APLICAÇÕES
Agricultura	Solo, tecido vegetal, fertilizantes
Bioquímica	Soro, urina, sangue, tecidos
Meio Ambiente	Água do mar, água natural, metais tóxicos
Química Forense	Projéteis de armas de fogo, tinta
Geoquímica	Bauxita, rochas e solos, sulfetos, silicatos, carbonatos, minérios
Alimentos	Doces, carnes, peixes, óleos, gorduras, leite, sucos de frutas, bebidas alcoólicas (vinho, cerveja)
Análises industriais	Cimento, vidro, materiais para cerâmica, polissiloxanos, aditivos para vinil e tintas, couro.
Petroquímica	Óleos lubrificantes, gasolina, óleos combustíveis, gasóleo
Indústria Farmacêutica	Preparações farmacêuticas, loções para mãos, cosméticos, insulina Cianocobalamina
Metalurgia	Ligas de alumínio, ligas de magnésio, chumbo, estanho, ligas Metalurgia de estanho·chumbo, ligas de cobre, ferro e aços, ouro, ligas de titânio
Plásticos e Fibras	Polipropileno, fibras sintéticas, lã, celulose

Análise de Tamanho de Partículas

Esta técnica vale-se da suspensão da amostra em um líquido, agitada adequadamente no aparelho e um feixe colimador ilumina sucessivamente os vários níveis do recipiente que contém a suspensão. A diminuição da energia do feixe (proporcional à quantidade e tamanho das partículas que se depositam. A análise da distribuição de tamanho de partículas em matérias-primas é de grande importância na determinação das características e qualidade para uso nas indústrias de cerâmica, metalurgia, farmacêutica, cosméticos, produtos fotossensíveis, pigmentos, cimentos, vidros. Na tabela 1.10, encontram-se alguns exemplos típicos de aplicação do analisador de tamanho de partículas.

Tabela 1.10 - Principais aplicações da técnica de análise de tamanho de partículas.

CAMPO	APLICAÇÕES
Minerais	minérios de cobre, ferro, areia para fundição, argila, argila para porcelana
Metalurgia	metalurgia de pós metálicos em geral
Resinas sintéticas	poliestireno, aditivos
Corantes e tintas	óxido de titânio, óxido de ferro, óxido de cromo
Industrias químicas	catalisadores, carborundum, pó de vidro
Indústrias alimentícias	café em pó, leite, amido de milho, soja em pó, farinha
Bioquímica	Hemácias
Farmácia	carbonato de cálcio, aspirina, talco
Fertilizantes	uréia, sulfato de amônio
Meio ambiente	lama ativa contaminada, pó

Fotometria de Chama

Uma amostra de solução é atomizada e a energia luminescente emitida por um determinado elemento metálico é definida. A fotometria de chama é principalmente empregada para o sódio e potássio, sendo aplicada em diversos seguimentos (ver tabela1.11):

Tabela 1.11 - Principais aplicações da fotometria de chama.

CAMPO	APLICAÇÕES
Metalurgia	compostos quelados
Resinas sintéticas	resina ABS, polietileno, ftalatos
Corantes e tintas	azo-corantes, esmaltes, verniz
Indústria química	benzeno, ácido ftálico
Meio ambiente	poluição do ar, gases de exaustão
Farmácia	heroína, morfina, aspirina

Espectropolarimetria

Esta técnica fundamenta-se no fenômeno da rotação óptica que ocorre quando um feixe de luz polarizada linearmente é transmitido através de amostra opticamente ativa. O plano do feixe luminoso é então girado no sentido horário ou anti-horário, dependendo da natureza e concentração da amostra, do comprimento de onda e da distância percorrida pelo feixe de luz através da amostra. A mudança da rotação com a variação do comprimento de onda é chamada dispersão óptica rotatória e a curva ORD é obtida examinando a amostra com o espectropolarímetro, através da faixa visível e ultravioleta, registrando as mudanças na rotação óptica em função do comprimento de onda.

Com o espectropolarímetro ORD e CD procedem-se ensaios com amostras de proteínas, polipeptídios, aminoácidos, enzimas, esteróides, terpenos, alcalóides, ácidos nucleicos, nucleótidos, carboidratos, vírus, compostos de coordenação, complexos inorgânicos, soluções, gases, pastilhas, reagentes químicos puros.

Espectrofotometria no Infravermelho

O espectrofotômetro no infravermelho determina a absorção da radiação infravermelho que depende do aumento de energia de vibração ou rotação resultando em uma variação do momento bipolar da molécula. Esta técnica é largamente empregada na determinação da pureza e estrutura, análise qualitativa de processo de produção, campo de cinética de reação, estudo básico de moléculas etc., destacando-se as aplicações descritas na Tabela 1.12.

Tabela 1.12 - Principais aplicações da espectrofotometria no infravermelho.

CAMPO	APLICAÇÕES
Metalurgia	silicatos, carbonatos, óxidos, sulfetos
Resinas sintáticas	plastificantes, estabilizantes
Corantes e tintas	corantes sintéticos, tintas a óleo
Fibras	fibras sintéticas, matérias-primas sintéticas, fibras químicas
Indústria química	substâncias inorgânicas, produtos petroquímicos intermediários
Indústria de alimentos	aromatizantes e aditivos de alimentos, preservativos, germicidas, temperos, corantes
Bioquímica	esteróides, hormônios, ácidos nucléicos, sacarídeos, aminoácidos
Indústria farmacêutica	ácidos graxos, aminas, cetonas, medicamentos, anestésicos, estimulantes
Agricultura	inseticidas herbicidas

Espectrofotometria no Ultravioleta e no Visível

É medida pelo aparelho a absorção de energia radiante nas regiões do espectrovisível e ultravioleta. Esta absorção é seletiva, dependendo do número e arranjo dos elétrons nas moléculas da substância em estudo. Este ensaio é principalmente empregado no estudo da química inorgânica, tal como na microanálise de substâncias inorgânicas, através do desenvolvimento de cor (ver tabela 1.13) e, na química orgânica, na identificação de grupos conjugados, na análise e determinação de impurezas, na determinação de estruturas químicas e na pesquisa de mecanismos de reação (ver tabela 1.14).

Tabela 1.13 - Aplicações da espectrofotometria no ultravioleta e no visível.

CAMPO	APLICAÇÕES
Minerais	Minérios de feno, cobre, níquel
Metalurgia	Níquel, cobalto, cobre, ferro
Resinas sintéticas	Polietileno, resinas fenólicas
Corantes e tintas	Óxido de ferro, óxido crômico, determinação da cor de pigmentos e de azo-corantes
Fibras sintéticas	Nylon
Indústria química	Fenol, ácido tereftálico
Indústria de alimentos	Ácido salicílico, ácido sórbido,corantes, metais tóxicos

Tabela 1.14 - Aplicações da espectrofotometria no ultravioleta e no visível.

CAMPO	APLICAÇÕES
Bioquímica	Ácidos nucleicos, aminoácidos
Indústria farmacêutica	Efedrina, quinina, vitaminas, cafeína,heroína
Agricultura	Clorofila, metais no solo, parathion
Fertilizantes	Ácido fosfórico, ureia, ácido nítrico, ácido nitroso
Meio ambiente	Mercúrio, chumbo, cádmio, arsênio, cromo, zinco, monóxido de carbono

Espectrofotometria de Fluorescência

O espectrofotômetro de fluorescência possui uma fonte de radiação ultravioleta cuja energia excita a amostra. Ao retomar do estado excitado ao fundamental, as moléculas emitem energia radiante que é então detectada e medida. As mais importantes aplicações encontram-se na tabela 1.15:

Tabela 1.15 - Principais aplicações da espectrofotometria de fluorecência.

CAMPO	APLICAÇÕES
Vegetais	Clorofila, ácido cafeico, flavona
Metabólicos	Adenina, adenosina, guanina, purina, pirimidina, urobilina
Fármacos e agentes tóxicos	Drogas carcinostáticas (aminopteina, sarcolisina), carcinogênicas (naftaceno, criseno), quinina, morfina, eserina, ácido salicílico, penicilina, Estreptomicina
Indústria farmacêutica	Vitaminas A, B1, B2, B12, C, D, E, K, P tiocromo, nicotinamida, ácido fólico
Esteróides	Colesterol, estrona, pregnandiol

Comparação entre Espectrômetros de Massa

A tabela 1.16 fornece uma comparação grosseira entre alguns espectrômetros de massa encontrados comumente no mercado. Para cada classe de instrumento, incluem-se dois exemplos:

Tabela 1.16 - Comparação de espectrômetros de massa.

Tipo	Intervalo m/e	Resolução unitária
Setormagnéticosimples	1-2.000	1.500
	2-300	120
Mattauch-Herzog,focoduplo	1-6.400	25.000
	1-2.000	30.000
Cicloidal,focoduplo	10-2.000	1.000
	2-230	200
Tempodetrânsito	1-1.200	250
	1-10.000	75
Quadrupolar	1-500	500
	1-120	100
Omégatron	1-280	700
	2-50	50

O diagrama de fragmentação de um composto reflete a estabilidade relativa de grupos de átomos na molécula e a facilidade relativa de rompimento de várias ligações. Portanto, é justamente um instrumento válido tanto para a análise qualitativa quanto para a quantitativa e no esclarecimento de estruturas covalentes, como ocorre com um espectro de absorção no infravermelho. Os picos individuais são geralmente bem resolvidos e não precisamos considerar a superposição.

Podem-se analisar as misturas por comparação com espectros de compostos de referência determinados nas mesmas condições. A figura 1.25 mostra os diagramas de fragmentação para os quatro álcoois butílicos isômeros. O espectro obtido de uma mistura desses isômeros é apresentado na figura 1.26. O pico de massa 56 é quase que inteiramente devido ao álcool normal. Os picos a 45, 59 e 74 servirão para medir as quantidades dos álcoois secundário, terciário e isobutílico, nessa sequência; mas em cada caso deve-se fazer uma correção para contribuições significativas de outros isômeros. A solução desse problema envolve quatro equações simultâneas, como se segue:

Seja x_1 a contribuição relativa do álcool n-butílico,

x_2 a do álcool terc-butílico,

x_3 a do álcool sec-butílico e

x_4 a do álcool isobutílico.

Então (usando valores das tabelas originais que serviram para construir os gráficos das Figuras 1.25 e 1.26, podemos escrever:

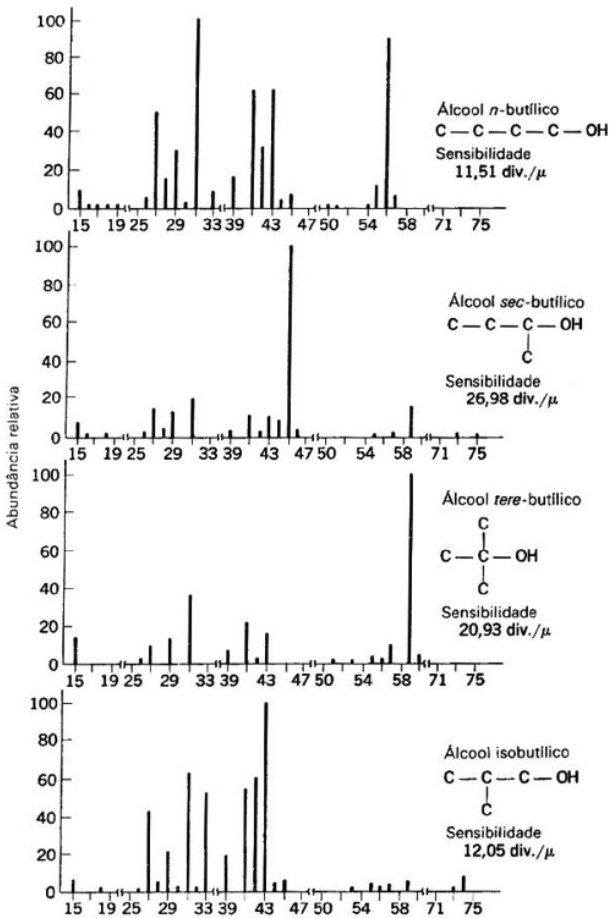
$$M_{56} = 1{,}267 = 0{,}9058x_1 + 0{,}0147x_2 + 0{,}0102x_3 + 0{,}0246x_4$$

$$M_{59} = 3{,}015 = 0{,}0026x_1 + 1{,}0000x_2 + 0{,}1778x_3 + 0{,}0498x_4$$

$$M_{45} = 3{,}226 = 0{,}0659x_1 + 0{,}0059x_2 + l{,}0000x_3 + 0{,}0503x_4$$

$$M_{74} = 0{,}148 = 0{,}0079x_1 + 0{,}0000x_2 + 0{,}0029x_3 + 0{,}0906x_4$$

Figura 1.25 - Diagrama de fragmentação dos álcoois butílicos isômeros (Analytical Chemistry).



Onde os M são os respectivos picos da mistura. Devem-se dividir os valores de x pelos da sensibilidade para os espectros de referência, para dar pressões parciais em mícrons (1m=10-3 torr). Os resultados são apresentados na tabela 1.17.

Tabela 1.17- Resultados interpretativos do gráfico da figura 1.25.

Componente	x	Sensibilidade, div./μ	Pressões parciais,μ	Mol por cento	
				Encontrado	Conhecido
n-Butílico	x_1=128,71	11,51	11,18	24,4	24,9
tere--Butílico	x_2=239,76	20,93	11,46	25,0	25,2
sec-Butílico	x_3=303,55	26,98	11,33	24,8	24,8
isobutílico	x_4=142,34	12,05	11,81	25,8	25,1
Total			45,78	100,0	100,0

Obtém-se uma exatidão de cerca de ±0,5% para cada componente. Pode-se executar uma análise completa em uma hora.

Figura 1.26 - Espectro de massa de uma mistura de alcoóis butílicos isômeros (Analytical Chemistry)

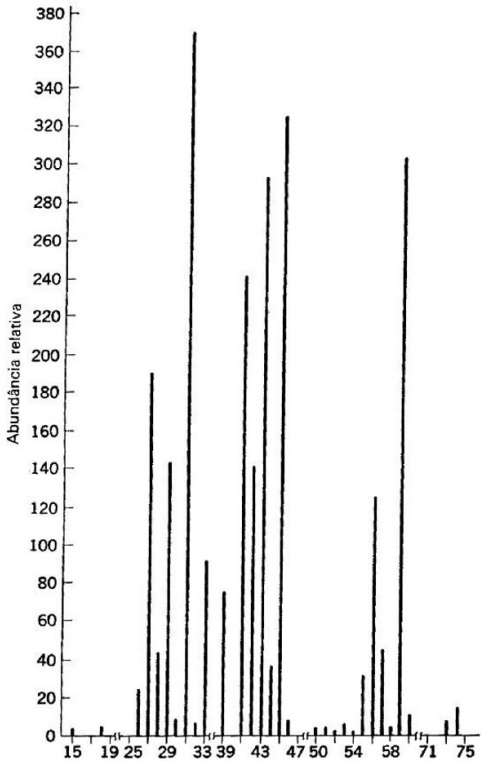


Figura 1.27 - Dublete de massa 238 dos picos originados de 1- metoxiantraquinona e 1,4-diaminoantraquinona, obtidos com um espectrômetro de massa de foco duplo, EAI-MS9 *(Picker X-Ray Corporation)*.

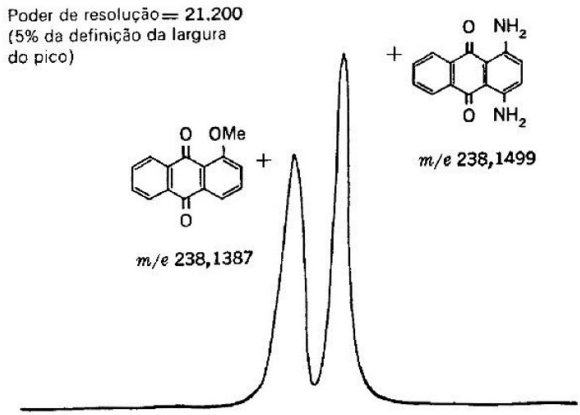
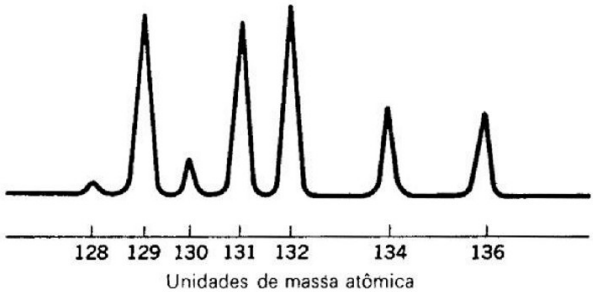


Figura 1.28 - Traçado em um osciloscópio mostrando os isótopos do xenônio, determinados com o espectrômetro Bendix (Bendix Corporation).



Aparelhos

Os instrumentos para a medida da absorção seletiva da radiação por soluções são conhecidos como *colorímetros, absorciômetros* ou *espectrofotômetros*. O termo colorímetro é geralmente restrito aos instrumentos visuais e fotoelétricos mais simples para a região visível. O termo absorciômetro inclui a classe dos colorímetros, mas não pode ser aplicado a outras regiões espectrais. Os espectrofotômetros diferem dos absorciômetros simples apenas no fato de usar em bandas de comprimento de onda muito mais estreitas, como as produzidas por um monocromatizador. Essas classes de instrumentos diferem apenas em grau e as diferenças não são delineadas rigidamente.

Todas as formas devem ter certos característicos ou componentes em comum, como indicado na seguinte tabela ilustrativa. Alguns dos instrumentos mais simples podem omitir um ou mais itens, e a sequência na qual a radiação passa de um item para outro não é sempre a mesma.

- FONTE DE RADIAÇÃO

Lâmpada incandescente

Lâmpada de arco de H_2 ou D_2

Luz natural

- CONTROLE DE INTENSIDADE

Diafragma de íris

Fenda variável

Reostato no circuito da lâmpada

- CONTROLE DE COMPRIMENTO DE ONDA

Filtro de cor

Monocromatizador

- RECIPIENTE DA AMOSTRA

Tubos de ensaio

Cubeta

- RECEPTOR

Chapa fotográfica

Foto válvula ou fotomultiplicador

Fotocela

Bolômetro ou termopilha

Olho

- INDICADOR

Galvanômetro

Potenciômetro

Registrador de pena

Osciloscópio

A classificação dos absorciômetros em instrumentos de feixe único ou duplo já foi discutida. Os tipos de feixe duplo devem ter dois detectores combinados ou então a radiação pode ser dirigida alternadamente sobre os dois caminhos para um único receptor.

Antes de termos comumente ao nosso dispor instrumentos fotoelétricos, as análises colorimétricas eram feitas por processos de simples comparação visual. Muitos desses métodos ainda prevalecem por o aparelho ser mais barato e de precisão conveniente para muitas finalidades. Uma exatidão absoluta de ± 5% pode ser esperada, embora possa ser frequentemente melhorada por cuidadosa atenção com os detalhes.

O aparelho requerido para os métodos de comparação visual pode ser bastante simples. Uma cela de comparação comum é o tubo de Nessler.

Forneceremos alguns procedimentos analíticos para ilustrar a variedade possível na aplicação dos métodos fotométricos previamente descritos. Eles não são considerados guias de laboratório, pois vários detalhes operacionais são omitidos.

Por conveniência, os exemplos são classificados em cinco grupos:

I. Ultravioleta: auto-absorção

II. Ultravioleta: absorção desenvolvida

III. Visível: auto-absorção

IV. Visível: absorção desenvolvida

V. Visível: métodos indiretos

Em vários exemplos o analista tem grande escolha do tipo de aparelho a ser usado. Assim, pode-se determinar cobre, em vários graus de precisão,

pelo método colorimétrico com amônia, com tubos de Nessler, com um comparador Duboscq, com um fotômetro de filtro ou com o mais complicado espectrofotômetro. Nos exemplos que se seguem, o instrumento fotométrico não é especificado, a menos que se deseje um processo particular.

Classe I. Análise de absorção direta no ultravioleta

A porcentagem de acetona em misturas com éteres, álcoois e monoolefinas de baixa massa molecular pode ser determinada por medida da absorção.

Classe II - Miscelânea de métodos no ultravioleta

O telúrio pode ser determinado por meio da absorção característica de seu iodeto complexo.

Classe III - Análises por absorção direta no visível

Para a maior parte, os métodos nessa classe são tão óbvios que descrições detalhadas nesse ponto não serviriam para nenhuma finalidade. Em acréscimo aos sais daqueles metais que fornecem íons coloridos, várias substâncias orgânicas são analisadas facilmente por suas cores naturais.

Classe IV - Métodos que requerem o desenvolvimento de uma cor visível

Há um número extremamente grande de métodos que se englobam nesta classe. O seguinte representativo: O cobalto determinado como um complexo vermelho com sal nitroso –R.

Classe V - Miscelânea de métodos colorimétricos indiretos

O arsênio é determinado pela cor do azul de molibdênio produzida por redução do arsenomolibdato de amônio.

A absorção de radiação: ultravioleta e visível

Se um feixe de luz branca passar através de uma cubeta de vidro cheia com um líquido, a radiação emergente será menos intensa que a incidente.

A diminuição da intensidade pode ser aproximadamente igual em todo o intervalo de comprimento de onda ou pode apresentar diferente amplitude para diferentes cores. Essa perda, conforme visto anteriormente é devida em parte a reflexões nas superfícies e em parte à dispersão por qualquer partícula em suspensão, mas, acima de tudo, devida à absorção da energia radiante pelo líquido.

A amplitude com que a energia é absorvida pelo líquido é geralmente maior para algumas cores, que constituem a luz branca, que para outras, com o resultado de que o feixe emergente é colorido. A Tabela 1.18 dá as cores da radiação de intervalos de comprimentos de onda sucessivos, junto com seus complementos. Esses intervalos são apenas aproximados, pois diferentes observadores podem fazer leituras diversas. A cor aparente da solução é sempre o complemento da cor absorvida.

Tabela 1.18 - Cores da radiação visível.

Intervalo aproximado de comprimento de onda, mn	Cor	Complemento
400-465	Violeta	Verde-amarelo
465-482	Azul	amarelo
482-487	Azul-esverdeado	Alaranjado
487-493	Turquesa	Vermelho-alaranjado
493-498	Verde-azulado	Vermelho
498-530	Verde	Vermelho-púrpura
530-559	Verde-amarelado	Púrpura-avermelhado
559-571	Amarelo-verde	Púrpura
571-576	Amarelo-esverdeado	Violeta
576-580	Amarelo	Azul
590-587	Laranja-amarelado	Azul
587-597	Alaranjado	Azul-esverdeado
597-617	Laranja-avermelhado	Turquesa
617-780	Vermelho	Turquesa

Fonte: M. G. Mellon (ed.). *"Analytical Absorption Spectroscopy"*, John Wiley & Sons, Inc.

Para o químico analítico, a importância das soluções coloridas consiste no fato de que a radiação absorvida é característica da substância. Uma solução contendo o íon cúprico hidratado é azul, pois esse íon absorve luz

amarela e é transparente a outras cores. Assim, uma solução de um sal de cobre pode ser analisada medindo-se o grau de absorção da luz amarela em condições padronizadas. Qualquer substância solúvel colorida pode ser determinada quantitativamente dessa maneira. Além disso, muitas substâncias que são incolores ou fracamente coloridas podem ser analisadas por adição de uma substância que reaja com elas formando um composto intensamente colorido. Assim, adicionando-se amônia a uma solução de cobre forma-se uma cor muito mais intensa que a do próprio íon cúprico aquoso e, portanto, fornece um método analítico muito mais sensível.

A designação geral para análises químicas mediante medidas de absorção da radiação é absorciometria Colorimetria pode ser aplicada apenas em relação à região visível do espectro. Espectrofotometria é uma divisão da absorciometria que se refere particularmente ao uso do espectrofotômetro. O termofotometria é muito geral para ser muito útil ao presente contexto, pode ser interpretado como incluindo tanto métodos de espectroscopia de emissão bem como todos de absorção.

Absorção Seletiva

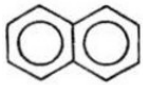
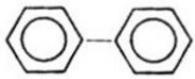
A absorção seletiva entre os compostos orgânicos é novamente relacionada a uma deficiência de elétrons na molécula. Compostos totalmente saturados não mostram absorção seletiva nas regiões do visível e ultravioleta. Compostos que contêm uma dupla ligação absorvem fortemente no ultravioleta afastado (195 nm para o etileno). As duplas ligações conjugadas (isto é, duplas e simples alternadas) produzem absorção a maiores comprimentos de onda. Quando mais extenso for o sistema conjugado, mais longos serão os comprimentos de onda onde se observa a absorção.

Se o sistema se estende suficientemente longe, a absorção entra na região do visível e resulta cor. O sistema conjugado completo em um composto é denominado seu cromóforo.

Os comprimentos de onda de absorção máxima de um composto fornecem um meio de identificar o cromóforo que ele contém. Em geral, os espectros são modificados pela presença de vários grupos atômicos, quando substituem-se os átomos de hidrogênio nos carbonos do sistema cromóforo por esses.

Na tabela 1.19 são enumerados alguns compostos orgânicos contendo cromóforos representativos; junto com seus valores característicos de comprimentos de onda do máximo de absorção e de absortividade molar*.

Tabela 1.19 - Cromóforos representativos*.

Composto	Cromóforo	Solvente	λmax' nm	Logε
Octeno-3	C=C	Hexano	185	3,9
			230	0,3
Acetileno	CºC	(Vapor)	173	3,8
Acetona	C=O	Hexano	188	2,9
			279	1,2
Acetatodediazoetila	N=N	Etanol	252	3,9
			371	1,1
Butadieno	C=C-C=C	Hexano	217	4,3
Crotonaldeido	C=C-C=O	Etanol	217	4,2
			321	1,3
Dimetilglioxina	N=C-C=N	Etanol	226	4,2
Octatrienol	C=C-C=C-C=C	Etanol	265	4,7
Decatetraenol	$[-C=C-]_4$	Etanol	300	4,8
VitaminaA	$[-C=C-]_5$	Etanol	328	3,7
Benzeno		Hexano	198	3,9
			255	2,4
1,4-Benzoquinona		Hexano	245	5,2
			285	2,7
			435	1,2
Naftaleno		Etanol	220	5,0
			275	3,7
			314	2,5
Difenilo		Hexano	246	4,3

** Dados colhidos de várias fontes; devem ser considerados apenas como ilustração.*

Em compostos aromáticos, o anel benzênico é o cromóforo mais simples. Dois ou mais anéis em conjugação, como no naftaleno e difenoli, novamente deslocam a absorção para o visível.

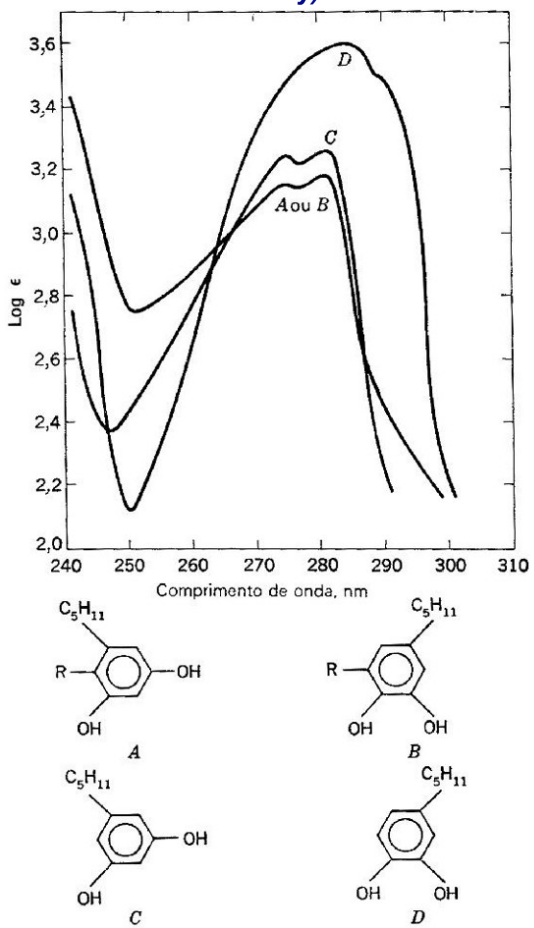
O grau de absorção de uma substância é convenientemente colocado em um gráfico como uma função do comprimento de onda ou frequência e esse gráfico é chamado espectro de absorção.

Determinação da Estrutura

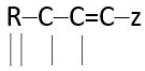
Os espectros de absorção no ultravioleta e no visível constituem um instrumento valioso na identificação de compostos orgânicos insaturados e na elucidação de suas estruturas.

Uma informação relativa a um composto de estrutura desconhecida pode algumas vezes ser obtida através da comparação direta de seu espectro de absorção com os de compostos - modelo de estrutura conhecida.

Figura 1.29 - Espectro de absorção do canabidiol comparado com o de certos fenóis (*Journal of the American Chemical Society).*



Uma relação particularmente proveitosa (ref. 46) é a relativa a cetonas insaturadas de formula geral.



Oxy

Encontrou-se que o comprimento de onda do máximo de absorção depende do número de substituintes nas posições marcadas *x, y* e *z* e da presença de estruturas cíclicas conforme Tabela 1.20.

Tabela 1.20 - Dependência de λ_{max} em função da estrutura química do analito.

Estrutura	λmax'nm
Monossubstituídos,x ou y	225
Dissubstituídos,x, y ou y, z:	
Dupla ligação não exocíclica	235
Dupla ligação em um exociclo	240
Trissubstituídos x,y, z:	
Dupla ligação não exocíclica	247
Dupla ligação em um exociclo	252

Um grande número de informações e numerosos exemplos ao longo dessas linhas podem ser encontrados na literatura.

Na figura 1.30 são mostradas as curvas de absorção do vermelho de fenol em vários valores de pH. Vemos que com o aumento do pH a absorção l610 nm aumenta, enquanto a absorção menor a λ430 diminui. Observe que as várias curvas se cruzam muito próximo a um ponto comum a λ de 495; esse é um ponto isoabsortivo ou isosbéstico e é característico de um sistema constituído por dois cromóforos que são interconvertíveis, de modo que a quantidade total é constante.

Se agora colocarmos a absorbância a λ615 em função do pH, obteremos uma curva em forma de "S"(ver figura1.31). A parte horizontal da esquerda corresponde à forma ácida do indicador, enquanto que a parte superior da direita corresponde à quase completa conversão à forma básica. Como o *pK* é definido como o valor de pH, onde metade do indicador está na forma básica e metade na forma ácida, esse ponto é determinado pela interseção da curva com uma linha horizontal média entre os segmentos da esquerda e da direita.

É instrutivo colocar, nesses casos, os valores em três dimensões (ver figura 1.32). Essa apresentação constitui um estereoespectrograma; os três

eixos referem-se a comprimento de onda, pH e absorbância, respectivamente. Observar que o ponto isoabsortivo *F* no gráfico corresponde à linha reta paralela ao eixo do pH no estereoespectrograma.

Figura 1.30 - Vermelho defenol; curvas de absorbância para vários valores de Ph.

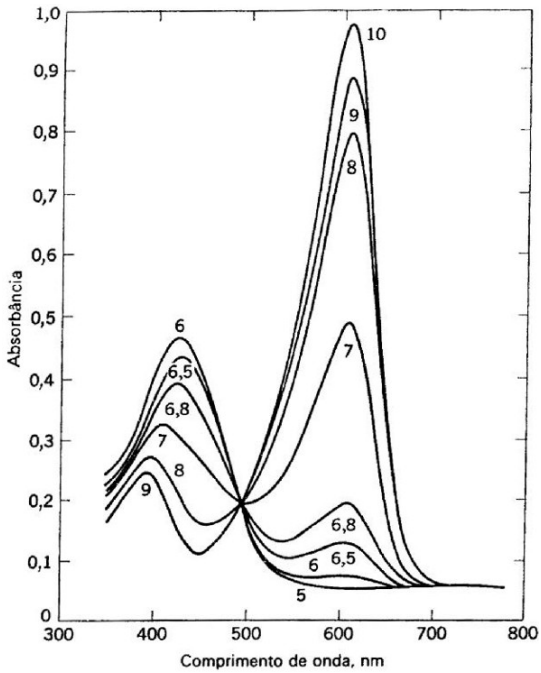


Figura 1.31 - Vermelho defenol; absorbância a 615 nm em função do pH.

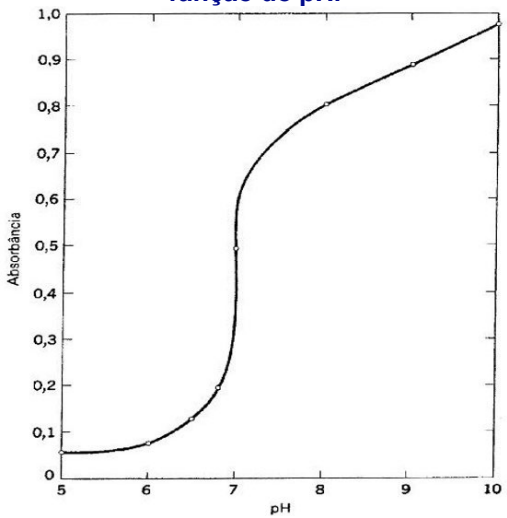
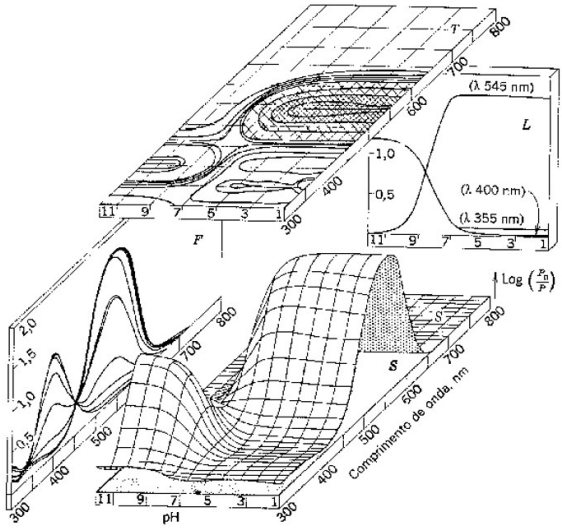


Figura 1.32 - Estereoespectrograma de benzenoazodifenilamina. O estereoespectrograma *S* representa um gráfico tridimensional da absorbância (eixo vertical) como uma função do pH (eixo esquerda- direita) e do comprimento de onda (eixo oblíquo). *F, T* e *L* são três modos bidimensionais de representação dos mesmos dados. Em *T*, cada linha é uma linha de isoabsorbância e pode-se ler o gráfico da mesma maneira que se lê um mapa topográfico.



Absortividade

A constante *a* é chamada absortividade. Para um dado comprimento de onda é característica de uma determinada combinação de soluto e solvente. Suas unidades dependem das que se escolheram para *b* e *c* (*b* é geralmente em centímetros) e o símbolo varia de acordo, conforme indicado na Tabela 1.21. Para referência, incluem-se outros símbolos e nomes que prevaleceram no passado. A presente notação é a proposta pelo J*oint Committee on Nomenclature in Applied Spectroscopy*, estabelecido pela *Society for Applied Spectroscopy* e pela *American Society for Testing and Materials*.

Tabela 1.21 - Unidades e símbolos para uso com a Lei de Beer.

Símbolo aceito	Definição*	Nome aceito	Obsoleto ou alternativa	
			Símbolo	Nome
T	P/P_0	Transmitância	.....	Transmissão
A	$\log P_0/P$	Absorbância	D, E	Densidade óptica, extinção
a	A/bc	Absortividade	k	Coeficiente de extinção, índice de absorbância
ε	AM/bc	Absortividade molar	aM	Coeficiente de extinção molar (molecular), índice de absorbância molar
b	.....	Comprimento do percurso	L, d	

**As definições de P e P_0 são dadas no texto (ver Cap.2). As unidades de c são gramas por litro; de b, centímetros; M é a massa molecular. Um símbolo antes muito usado era E^1 cm, que pode ser definido com o A/bc', onde c' é a concentração em porcentagem por peso e b = 1cm.*

É importante observar cuidadosamente que a absortividade é uma propriedade da substância. (Propriedade intensiva), enquanto que a absorbância é uma propriedade de uma determinada amostra (propriedade extensiva) e variará, portanto, com a concentração e espessura do recipiente.

A porcentagem de transmitância, $T = 100P/P_0$ é uma quantidade conveniente se a radiação transmitida for de maior interesse que a natureza química do material absorvente. Os filtros coloridos para colorimetria ou fotografia são geralmente avaliados em termos de porcentagem de transmitância. A absorbância *A* ou *a* absortividade *a* é útil como uma medida do grau de absorção da radiação por substâncias coloridas. O símbolo *a* é usado se a natureza da substância absorvente e, portanto, sua massa molecular for desconhecida. É preferível usar a absortividade molar, se desejarmos comparar quantitativamente a absorção de várias substâncias conhecidas.

De um modo geral, não se pode prever o efeito da variação do solvente na absorção de um determinado soluto. O analista se limita geralmente a um determinado solvente ou classe de solventes em que a substância é solúvel, de modo que o efeito de variação do solvente não influirá. Uma outra restrição se aplica particularmente a trabalhos no ultravioleta, onde vários solventes comuns não são mais transparentes. Água, álcool, éter e hidrocarbonetos saturados são satisfatórios, mas o benzeno e seus derivados, clorofórmio,

tetracloreto de carbono, dissulfeto de carbono, acetona e muitos outros não são utilizáveis, a não ser na região imediatamente próxima ao visível. A tabela 1.22 dá os valores aproximados da transmissão no ultravioleta para um número de solventes úteis.

Tabela 1.22 - Limites de transmissão no ultravioleta de solventes comuns*.

180-195 nm	265-275 nm
Ácido sulfúrico (96%)	Tetracloreto de carbono
Água	Dimetilssufóxido
Acetonitrilo	Dimetilformamida
	Ácido acético
200-210 nm	**280-290 nm**
Ciclopentano	Benzeno
n-Hexano	Tolueno
Glicerol	m-Xileno
Metanol	
210-220 nm	**Acima de 300 nm**
Álcool n-butílico	Piridina
Álcool isopropílico	Acetona
Cicloexano	Dissulfeto de carbono
Éter etílico	

**Os limites de transição foram tomados arbitrariamente no ponto onde A =0,50 para b =10 mm; dentro de cada grupo, os solventes são arranjados em ordem aproximada de limite de comprimento de onda crescente. Dados fornecidos por Matheson Coleman & Bell, Cincinnati, Ohio.*

Se desejar determinar as curvas de absorção verdadeiras, será necessário usar um instrumento capaz de isolar bandas de luz de comprimento de onda muito estreito. Esse instrumento é o espectrofotômetro.

Fluorimetriae Fosforimetria

Tanto a fluorescência como a fosforescência constituem mecanismos possíveis através dos quais moléculas excitadas podem perder energia. Durante o processo de excitação, a maior parte das moléculas afetadas adquire energia vibracional e também eletrônica. Sua principal tendência é passar para estados vibracionais inferiores através de colisões. Se essa perda de energia cessar em um nível eletrônico excitado, as moléculas estarão aptas a voltarem diretamente a seu estado fundamental pela radiação de um

quantum de energia (fluorescência) menos comumente elas se deslocam a um nível triplete meta estável antes de emiti a radiação (fosforescência).

Entre as moléculas orgânicas, apresentam fluorescências as que têm estruturas grandes, rígidas, multicíclicas. A rigidez é algumas vezes rompida por complexação com um metal de transição e, nesse caso, a f1uorescência provavelmente fornece uma ferramenta analítica sensível e, muitas vezes, específica para o metal. É importante prevenirmos-nos contra fotólise que pode ocorrer pelo uso de radiações primárias muito energéticas (isto é, comprimento de onda no ultravioleta muito curto).

A fluorescência é mais comum e tem maior aplicação em análise do que a fosforescência; assim, a consideraremos primeiro e com mais detalhes.

Fluorescência

A radiação fluorescente é emitida igualmente em todas as direções pela amostra irradiada. Em alguns instrumentos, é observada na direção oposta à fonte primária; em outros, a um ângulo que geralmente é de 90º.

Fluorímetros

Os instrumentos que medem a fluorescência são chamados fluorímetros (algumas vezes fluorômetros ou fluofotômetros). São comparáveis aos absorciômetros onde a amostra está sujeita à irradiação e mede-se a potência da radiação que deixa a amostra. Na maioria dos instrumentos, a iluminação é feita perpendicularmente à direção de observação. A disposição em ângulo reto não é particularmente favorável, a não ser pela conveniência no arranjo das partes.

Espectrofluorímetros

Esses instrumentos pertencem a duas classes: aqueles que consistem em um acessório fluorescente para um espectrofotômetro e aqueles que são instrumentos independentes, geralmente com dois monocromatizadores.

Os espectrofluorímetros são úteis para o estabelecimento de condições para análise se para estudar interferências, assim como para executarem análises. Para maior precisão nessa última função, os resultados devem ser comparados com padrões obtidos no mesmo instrumento.

Supressão *(Quenching)*

É o nome dado a qualquer redução na intensidade da fluorescência de vida aos efeitos específicos de constituintes da própria solução. A supressão pode ocorrer simplesmente com o resultado da absorção parcial da luz fluorescente por algum componente da solução. Se a substância em si for responsável por essa absorção o fenômeno será conhecido como auto-supressão.

A fluorescência visível ocorre principalmente em duas classes de substancias: 1)uma grande variedade de minerais e “fósforos” inorgânicos e 2) compostos orgânicos e organometálico que apresentam grande absorção no ultravioleta.

Fosforimetria

Poucos compostos mostram fosforescência apreciável à temperatura ambiente, mas muitos mostram o fenômeno quando esfriados com nitrogênio liquido. A redução da temperatura parece intensificar a probabilidade de transições de estados *singlete* excitados a estados *triplete* metaestáveis, condição exigida para a fosforescência, e também diminuir mecanismos competitivos para retorno não-radiante ao estado fundamental.

Os compostos que fosforescem provavelmente fluorescem também e um fossorímetro deve ser capaz de distinguir entre os dois.

A fosforimetria não encontrou muitas aplicações analíticas práticas até hoje, mas tem grande potencialidade. Um grande número de compostos orgânicos com sistemas de anéis conjugados fosforescem intensamente e o método poderia oferecer excelentes possibilidades para análises de traços.

A Absorção da Radiação: Infravermelho

Enquanto a absorção das radiações no ultravioleta e no visível é convenientemente considerada como uma unidade, é preferível tratar separadamente os fenômenos correspondentes na região do infravermelho. Há duas razões importantes para isso: primeiro, as técnicas ópticas são suficientemente divergentes para que não seja disponível nenhum espectrofotômetro que cubra ao mesmo tempo e sem modificação tanto os intervalos do infravermelho como os do visível-ultravioleta; segundo, a

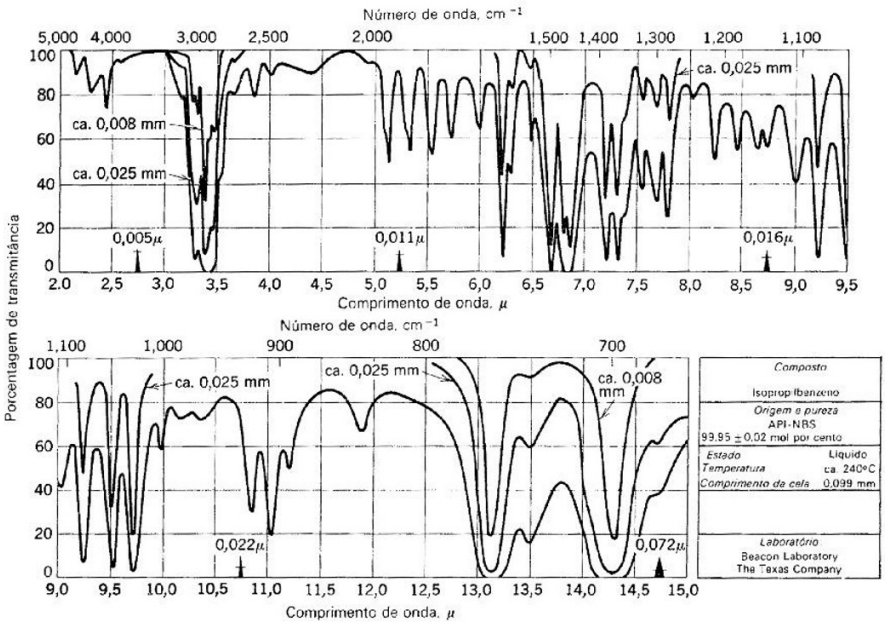
absorção no infravermelho baseia- se em um mecanismo físico diferente do da radiação visível e ultravioleta.

Quase todas as moléculas contendo ligações covalentes mostrarão algum grau de absorção seletiva no infravermelho. As únicas exceções são os elementos diatômicos, como H2, N2 e O2 porque apenas nesse caso não há nenhum modo de vibração ou de rotação que produza um momento dipolar. Mesmo essas espécies simples mostram pequena absorção no infravermelho em altas pressões, aparentemente devida a distorções durante as colisões.

No infravermelho, a frequência e absortividade devidas a uma determinada ligação mostram apenas pequenas alterações quando se muda a sua vizinhança (o que inclui o resto da própria molécula). As linhas não são tão alargadas que se possam unir.

Um espectro de absorção no infravermelho típico é o do isopropilbenzeno (sem solvente), reproduzido na figura 1.33. A figura 1.34, mostra a variação no aspecto do espectro de um composto de cadeia longa, ácido esteárico, como aparece em solução e como uma película sólida à temperatura ambiente.

Figura 1.33 - Reprodução do espectro de infravermelho do isopropilbenzeno, os triângulos pretos indicam a largura das bandas espectrais em vários pontos.



Geralmente os espectros de infravermelho são colocados num gráfico em função da porcentagem de transmitância, como na figura 1.33, em vez de em absorbância, Isso faz com que as bandas de absorção apareçam na curva como depressões e não como máximos, como é comum nos espectros ultravioleta e visível. Esse método, porém, não é usado universalmente e a figura 1.34, mostra um formato inverso. Deve-se lamentar que se sigam convenções diferentes nos dois campos, mas como ambos são profundamente ligados, há pouca probabilidade de mudá-los.

Correlações Estruturais

Como muitos estudos no infravermelho se relacionam com compostos orgânicos, seguimos o exemplo, apenas enfatizando que princípios semelhantes se aplicam a qualquer substância contendo ligações covalentes.

É possível, por exame cuidadoso de um grande número de espectros de compostos conhecidos, correlacionar máximos de absorção vibracionais específicos com os grupos atômicos responsáveis pela absorção. Essas relações empíricas constituem poderoso instrumento para a identificação de um composto covalente.

Podemos fazer algumas generalizações amplas. É útil distinguir tipos de vibrações como “estiramento”, “distorção”, “flexão”.

A tabela 1.23 fornece uma indicação das regiões no infravermelho correspondentes a tipo de ligação que ocorrem frequentemente. São disponíveis relações muito mais extensas e detalhadas, levando em consideração as vizinhanças intramoleculares.

Tabela 1.23 - Posições no infravermelho de várias vibrações de ligação*.

Ligação	Tipo	Força relativa**	Comprimento de onda, μ	Número de onda,cm-1
C-H	Estiramento	s	3,0-3,7	2700-3300
C-H	Estiramento(2v)***	m	1,6-1,8	5600-6300
C-H	Estiramento(3v)***	w	1,1-1,2	8300-9000
C-H	Estiramento(C)****	m	2,0-2,4	4200-5000
C-H	Flexão,no plano	m-s	6,8-7,7	1300-1500
C-H	Flexão fora do plano	w	12,0-12,5	800-830
C-H	Balanço	w	11,1-16,7	600-900

Ligação	Tipo	Força relativa**	Comprimento de onda, μ	Número de onda,cm-1
O-H	Estiramento	s	2,7-3,3	3000-3700
O-H	Estiramento(2v)	s	1,4-1,5	6700-7100
O-H	Deformação	m-w	6,9-8,3	1200-1500
N-H	Estiramento	m	2,7-3,3	3000-3700
N-H	Estiramento(2v)	s	1,4-1,6	6300-7100
N-H	Estiramento(3v)	w	1,0-1,1	9000-10000
N-H	Estiramento(C)	m	1,9-2,1	4800-5300
N-H	Deformação	s-m	6,1-6,7	1500-1700
N-H	Balanço	s-m	11,1-14,3	700-900
C-C	Estiramento	m-w	8,3-12,5	800-1200
C-O	Estiramento	m-s	7,7-11,1	900-1300
C-N	Estiramento	m-s	7,7-11,1	900-1300
C=C	Estiramento	m	5,9-6,3	1600-1700
C=O	Estiramento	s	5,4-6,1	1600-1900
C=O	Estiramento(2v)	m	2,8-3,0	3300-3600
C=O	Estiramento(3v)	w	1,9-2,0	5000-5300
C=N	Estiramento	m-s	5,9-6,3	1600-1700
CºC	Estiramento	m-w	4,2-4,8	2100-2400
CºN	Estiramento	m	4,2-4,8	2100-2400
C-F		s	7,4-10	1000-1350
C-Cl		s	13-14	710-770
C-Br		s	15-20	500-670
C-I		s	17-21	480-600
Carbo-natos		s	6,9-7,1	1400-1450
Carbo-natos		m	11,4-11,6	800-880
Sulfatos		s	8,9-9,3	1080-1120
Sulfatos		m	14,7-16,4	610-680
Nitratos		s	7,2-7,4	1350-1390
Nitratos		m	11,9-12,3	820-840
Fosfatos		w	9,0-10,0	1000-1100
Silicatos		. ..	9,0-11,1	900-1100

**Apenas aproximado: vibrações fundamentais a não ser especificação em contrário: coletados de várias fontes da literatura.*

***s = forte; m = média; w = fraca.*

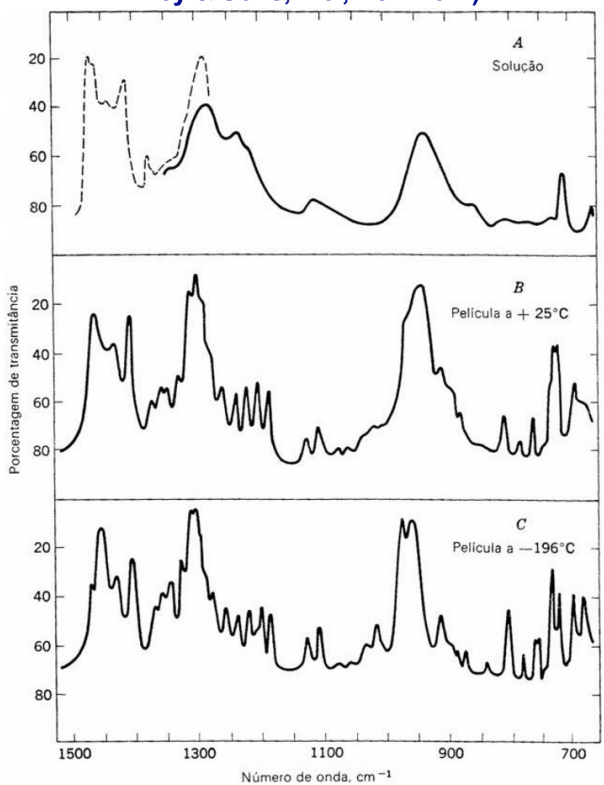
****(2v) significa segundo harmônico ou primeiro sobre tom, etc.*

*****(C) significa frequência de combinação.*

Uma consequência da complexidade dos espectros de infravermelho é que se torna altamente improvável que dois compostos diferentes apresentem curvas idênticas. Assim, um espectro de infravermelho de um composto puro representa um método seguro de identificação, desde que o analista tenha em mãos uma grande compilação ou “atlas” dos espectros de compostos conhecidos. São disponíveis vários desses atlas.

Os espectros infravermelhos de amostras gasosas a pressões relativamente baixas mostram grande quantidade de detalhes e a melhor relação teórica com as frequências naturais “verdadeiras” da molécula não-perturbada. Eles não são usados extensivamente em trabalho analítico devido à sua complexidade e porque outros meios de exame são geralmente mais convenientes.

Figura 1.34 - Espectros de infravermelho do ácido esteárico medido sem diferentes estados físicos: A) em solução de tetracloreto de carbono (curva ponteada); em solução de dissulfeto de carbono (curva contínua); B) película do β-polimorfo à temperatura ambiente; e C) a - 196°C (John Wiley & Sons, Inc., New York).



Mostrou-se praticável determinar os espectros no infravermelho afastado por meio de uma adaptação especial da interferometria. A principal vantagem está no fato de não necessitarmos mais de fendas, o que significa que o detector pode observar um feixe mais poderoso. Isso permite tanto um tempo menor para obter um determinado espectro como uma maior sensibilidade para o mesmo intervalo de tempo.

Calibração e Padronização

A calibração de um espectrofotômetro em relação ao comprimento de onda e à transmitância pode variar gradualmente com o uso contínuo em virtude de desgaste mecânico, obscurecimento das superfícies ópticas ou por envelhecimento de componentes, de modo que as verificações periódicas são altamente recomendáveis.

Teoricamente pode-se calibrar a escala de comprimento de onda ou de número de onda pode ser pela geometria de dispersão de uma rede de distância conhecida ou por um prisma de índice de refração conhecida, mas isso é impraticável como procedimento de rotina.

Outra verificação conveniente do comprimento de onda é conseguida comutando a operação para feixe único e varrendo o espectro sem a presença da amostra.

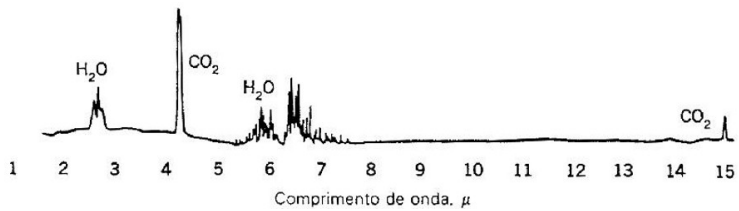
Tabela 1.24 - Alguns espectrofotômetros de infravermelho: especificações parciais.

Fabricante, modelo	Lista de preços em US$	Tipo e intervalo	Precisão no comprimento de onda	Reprodutibilidade de transmissão	Resolução
Beckman Microspec	2.900	Filtro em cunha 2,5-14,5 m	1%	2,0%	<1,8%
Perkin-Elmer 137B	5.300	Prisma de NaCl 2,5-15 m	0,03 m	0,5%	
Beckman IR-8	6.500	Redes duplas 2,5-16 m	0,008 m (<5 m) 0,015 m (>5 m)	1,0%	0,2%
Perkin-Elmer 21	11.000	Prisma de NaCl 0,7-15,5 m	0,015 m	0,5%	1,7%

Fabricante, modelo	Lista de preços em US$	Tipo e intervalo	Precisão no comprimento de onda	Reprodutibilidade de transmissão	Resolução
Beckman IR-4	13.500	Prismas duplos (NaCl) 1-16 m	0,015 m	0,2%	0,10%
Perkin-Elmer 421	18.000	Redes duplas 2,5-18 m	0,010 m (a 10 m)	0,5%	0,13%
Beckman IR-11	35.000	Quatro redes 12,5-300 m	1 m (a 100 m)	1,0%	

Nessas condições, ver-se-á claramente a absorção do vapor de água e do dióxido de carbono atmosférico (ver figura 1.35) e, como seus comprimentos de onda são conhecidos com precisão, pode-se facilmente conferir a escala em vários pontos. Esse espectro mostra claramente uma das maiores vantagens de um espectrofotômetro de feixe duplo - a anulação da absorção atmosférica.

Figura 1.35 - Gráfico de feixe único sem amostra, mostrando as bandas de absorção devidas à água e ao dióxido de carbono da atmosfera *(Plenum Publishing Corp)*.



Análise Quantitativa

A determinação experimental da absorbância frequentemente apresenta dificuldades devidas à absorção de fundo é às bandas de superposição de outras substâncias presentes. Localização da linha de base oferece muitas dúvidas; são sugeridas algumas possibilidades. Nessa situação, que ocorre frequentemente, o único procedimento consiste em padronizar um modo particular de traçar a linha. Pode-se melhorar a exatidão de um resultado pela análise de várias bandas de absorção do mesmo espectro; os resultados concordantes serviriam ainda para provar a conveniência do método.

A importância presente e futura das análises espectrofotométricas no infravermelho consiste mais e mais na identificação qualitativa de substâncias, puras ou em mistura, e como um instrumento no estabelecimento de estruturas. Os aspectos quantitativos perderam importância em parte devido a dificuldades que lhes são inerentes e especialmente porque se descobriram processos quantitativos mais rápidos e mais convenientes, especialmente a cromatografia gasosa. Um procedimento típico de análise para uma mistura suficientemente volátil é a separação dos componentes em um cromatógrafo a gás que nos fornece o número e a quantidade relativa de cada um, seguido pela identificação qualitativa de cada componente por meio da espectrofotometria no infravermelho.

Preparação das Amostras

Podem-se examinar as amostras gasosas em um espectrofotômetro de infravermelho, sem outra preparação prévia além da remoção do vapor de água. Podem-se exigir longos comprimentos de percurso. OIR-102 contém celas de 10,20 e 30 cm de comprimento. Alguns outros modelos podem aceitar celas de passagem múltiplas onde o feixe é refletido para trás e para frente em um comprimento total de talvez 10m.

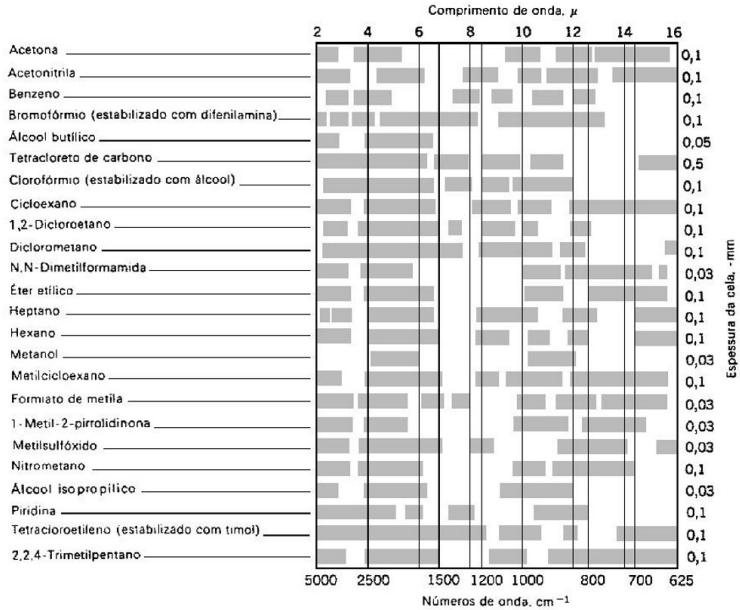
Os líquidos geralmente são manuseados puros, isto é sem solvente, em camadas delgadas, principalmente porque não há solventes disponíveis, para líquidos, que sejam por si próprios totalmente livres de absorção. O tetracloreto de carbono é satisfatório em um intervalo considerável, mas dissolve apenas um limitado de substâncias. Podem-se usar clorofórmio, cicloexano e outros líquidos em regiões de comprimentos de onda restritos cem camadas muito delgadas. A Tabela 1.25 mostra as regiões onde se podem usar vários solventes. O grau de absorção que pode ser tolerado no solvente será, é claro, função da sensibilidade do espectrofotômetro. Pode ser eliminado, ao menos em boa aproximação, pelo método comum de colocar um branco no feixe de referência.

Reflexão Total Atenuada

É bem conhecido que, quando um feixe de radiação encontra uma superfície entre dois meios, aproximando-se pelo meio de maior índice de refração, haverá reflexão total se o ângulo de incidência for maior que certo ângulo crítico, cujo valor depende dos dois índices de refração. Nem

sempre observado, embora previsto pela teoria eletromagnética, é o fato de na reflexão total uma parte da energia da radiação realmente atravessar os limites da superfície e voltar.

Tabela 1.25 - Regiões de transmissão no infravermelho para alguns solventes. Os retângulos representam as áreas de transmissão *(Eastman Kodak Co., Rockester).*



Colorimetria e Espectrofotometria

A variação da cor de um sistema, com a modificação da concentração de certo componente, constitui a base do que os químicos denominam análise colorimétrica. A cor é provocada pela formação de um composto corado, resultante da adição de um reagente apropriado, ou pode ser intrínseca ao constituinte analisado. A intensidade da cor pode ser comparada com a que se obtém pelo tratamento idêntico de uma quantidade conhecida da substância.

A colorimetria visa a determinar a concentração de uma substância pela medida da absorção relativa de luz, tomando como referência a absorção da substância numa concentração conhecida. Na colorimetria visual usa-se, em geral, como fonte de luz, uma fonte natural ou artificial de luz branca. As determinações são feitas num instrumento simples, denominado colorímetro, ou comparado *r* de cores. Quando a vista for substituída por

uma célula fotoelétrica (o que elimina em grande parte os erros devidos às características pessoais de cada observador), o instrumento é um colorímetro fotoelétrico. Neste instrumento emprega-se a luz que está numa banda estreita de comprimentos de onda, que se consegue pela passagem da luz através de filtros, isto é, de materiais coloridos na forma de placas de vidro, ou de gelatina etc., que só transmitem a luz numa região espectral limitada. O instrumento é chamado, às vezes, “fotômetro de filtro”.

Na análise espectrofotométrica a fonte de radiação emite até a região ultravioleta do espectro. Desta radiação selecionam-se comprimentos de onda definidos que constituem bandas, com largura menor que 1 nm. Este procedimento necessita de um instrumento mais complicado, e por isso mais caro. O instrumento é um espectrofotômetro.

Um espectrômetro ótico é um instrumento que dispõe de um sistema ótico que pode provocar a dispersão da radiação eletromagnética incidente, e com o qual se podem fazer medidas da radiação transmitida num certo comprimento de onda da faixa espectral. Um fotômetro destina-se a medir a intensidade da radiação transmitida ou uma função desta intensidade. Um espectrômetro e um fotômetro, combinados num espectrofotômetro, podem gerar um sinal que corresponde à diferença entre a radiação transmitida por um material tomado como referência e a radiação transmitida pela amostra analisada, num certo comprimento de onda.

A principal vantagem dos métodos colorimétricos e espectrofotométricos é a de proporcionar em um meio simples para determinar quantidades diminutas de substâncias. O limite superior dos métodos colorimétricos é, em geral, a determinação dos constituintes que estão presentes em quantidades relativas inferiores a 1 ou 2%. A sensibilidade pode ser, no entanto, aumentada mediante a técnica da espectrofotometria derivada.

Classificação dos Métodos de Medida ou de Comparação da “Cor”

O princípio básico da maioria das medições colorimétricas consiste na comparação, em condições bem definidas, entre a cor provocada pela substância presente em quantidade desconhecida numa amostra, com a mesma cor provocada por uma quantidade conhecida do material num padrão. A comparação quantitativa destas duas soluções pode ser feita, em geral, por um entre seis métodos, ou por mais de um deles. Não é essencial

preparar uma série de padrões como espectrofotômetro; o coeficiente de absorção molar pode ser calculado por uma medida da absorbância ou da transmitância de uma solução padrão e a concentração desconhecida pode então ser calculada com a ajuda do coeficiente de absorção molar e do valor observado da absorbância ou da transmitância.

Método da série padrão

A solução problema, num tubo de Nessler, é diluída a um volume definido, homogeneizada, e compara-se a sua cor com uma sequência de padrões preparados da mesma forma que a amostra. A concentração da amostra desconhecida é então igual a da solução que tenha exatamente a mesma cor. A exatidão do método dependerá das concentrações da sequência de padrões, o erro provável é de ± 3%, mas pode chegar a ± 8%.

Algumas vezes se usam, a fim de ter maior comodidade, padrões artificiais, por exemplo, filtros Lovibond, ou soluções de sais, como as de cloreto de ferro (III) em ácido clorídrico aquoso (amarelo), de cloreto de cobalto aquoso (rosa), de sulfato de cobre aquoso (azul) e de dicromato de potássio aquoso (alaranjado). É essencial padronizar os padrões artificiais contra quantidades conhecidas da substância analisada, tratando as duas soluções exatamente da mesma forma. A desvantagem deste método está na diferença, que pode ser grande, entre as curvas de absorção espectral das soluções problema e as curvas de absorção espectral dos vidros ou das soluções padrão. O erro provocado por este efeito pode ser muito amplificado no caso de observadores que sofrem de algum tipo de daltonismo

Método da duplicação

É usualmente aplicado como uma titulação colorimétrica. Coloca-se num tubo de Nessler um volume conhecido (*x* mL) da solução problema e acrescenta-se um volume medido (*y* mL) do reagente apropriado, de modo que ocorra o desenvolvimento de uma cor. Depois, coloca-se água destilada (*x* mL) num segundo tubo de Nessler, juntamente com *y* mL do reagente. Acrescenta-se a este tubo uma solução padrão da substância analisada, mediante uma microbureta, até que haja o desenvolvimento de uma cor exatamente igual à cor desenvolvida no primeiro tubo; pode-se então calcular a concentração da solução problema. A solução padrão deve ter uma concentração tal que não represente mais do que 2% da solução final. O

método é aproximado mas tem a vantagem de utilizar aparelhagem muito simples.

Método da diluição

A amostra e a solução padrão são colocadas em tubos de vidro com o mesmo diâmetro e observadas horizontalmente através da coluna líquida. A solução mais concentrada é diluída até que as duas cores sejam idênticas e com a mesma intensidade quando observadas através da mesma espessura da solução. As concentrações relativas das soluções iniciais são então proporcionais às alturas das soluções emparelhadas nos tubos. Este método é o menos preciso entre todos e não mais o discutiremos.

Método do balanceamento

Este método forma a base de todos os colorímetros que têm um mergulhador, como, por exemplo, o colorímetro Duboscq. A comparação se faz em dois tubos, e a altura do líquido em um deles é ajustada de modo que, quando os dois tubos são observados verticalmente, através das soluções, a intensidade da cor em ambos é a mesma. A concentração em um dos tubos sendo conhecida, a concentração no outro tubo pode ser calculada a partir dos respectivos comprimentos das duas colunas de líquido, mediante a expressão.

$$c_1 l_1 = c_2 l_2 \qquad \text{(Equação1.22)}$$

Deve-se acentuar, uma outra vez, que esta proporcionalidade simples só vale se a Lei de Beer for aplicável e que a relação tem maior exatidão quando se usa um feixe de luz monocromática (conseguida mediante um filtro corado apropriado) em lugar da luz branca. Como regra geral é preferível que as soluções comparadas não tenham concentrações muito diferentes, e no caso de trabalho de maior exatidão é preferível levantar empiricamente uma curva de calibração. Na forma de utilização corrente, com luz branca, a exatidão num colorímetro Duboscq é da ordem de ± 7%; a exatidão aumenta apreciavelmente quando se usa luz monocromática.

Método do fotômetro fotoelétrico

Neste método, a vista humana fica substituída por uma célula fotoelétrica apropriada; esta célula é empregada para dar uma medida direta

da intensidade da luz e, assim, da absorção. Os instrumentos que incorporam células fotoelétricas medem a absorção da luz e não a cor da substância; por isto, a denominação “colorímetro fotoelétrico” é uma denominação errônea. Uma denominação melhor seria a de comparador fotoelétrico, ou fotômetro fotoelétrico ou, melhor ainda, absorciômetro fotoelétrico.

Em essência, a maior parte destes instrumentos é constituída por uma fonte de luz, um filtro ótico apropriado para assegurar uma luz aproximadamente monocromática (daí o nome fotômetro fotoelétrico de filtro), uma célula de vidro para as soluções, uma célula fotoelétrica que recebe a radiação transmitida pela solução e um dispositivo de medida que determina a resposta da célula fotoelétrica. O comparador é inicialmente calibrado em termos de uma série de soluções com a concentração conhecida e os resultados são plotados na forma de uma curva determinada pelas concentrações e pelas leituras do instrumento de medida. A concentração da solução problema é então determinada pela resposta da célula fotoelétrica e pela informação da curva de calibração.

Os instrumentos são oferecidos em diferentes modelos, com uma ou com duas fotocélulas. No tipo com uma fotocélula, mede-se em geral a absorção da luz na solução pela comparação entre a corrente elétrica da fotocélula excitada pela luz que passa pela solução e a corrente da fotocélula excitada pela luz que passa pelo solvente puro. É da maior importância que a fonte de luz tenha uma intensidade constante. Se a fotocélula apresentar um “efeito de fadiga” é necessário proporcionar um tempo para que a fotocélula atinja a corrente de equilíbrio depois de cada modificação da intensidade da luz. O fotômetro de filtro com duas fotocélulas é usualmente considerado mais confiável (desde que o circuito elétrico seja apropriadamente projetado), pois quaisquer flutuações da intensidade da fonte de luz afetarão igualmente as duas fotocélulas, se elas estiverem convenientemente casadas no que se refere à resposta espectral. Nestes instrumentos, as duas fotocélulas, iluminadas por uma mesma fonte de luz, são equilibradas, uma contra a outra, através de um galvanômetro. A solução problema fica numa célula de medida e o solvente puro numa outra; mede-se a diferença entre as duas correntes elétricas geradas.

Método espectrofotométrico

Este é indubitavelmente o método mais exato para determinar a concentração de substâncias em solução, mas os instrumentos são, sem

dúvida, mais dispendiosos. Um espectrofotômetro pode ser encarado como um fotômetro fotoelétrico de filtro que permite o uso de faixas de luz bastante monocromáticas e que podem variar continuamente. As partes essenciais de um espectrofotômetro são: (1) uma fonte de energia radiante; (2) um monocromador, ou seja, um dispositivo que isola um feixe de luz monocromática, ou, mais exatamente, uma faixa estreita de radiação da luz proveniente da fonte; (3) células de vidro, ou de quartzo, para o solvente e a solução problema; e (4) dispositivo para receber ou medir o feixe, ou os feixes, de energia radiante que passam pelo solvente e pela solução.

Nas seções seguintes vamos discutir, com maiores detalhes, os métodos citados mais importantes. Remetemos o leitor aos tratados especializados sobre o assunto para ter uma abordagem mais completa.

Determinações Nefelométricas

É possível preparar pequenas quantidades de alguns compostos insolúveis num estado de agregação que corresponde a suspensões moderadamente estáveis. As propriedades óticas de cada suspensão variam com a concentração da fase dispersa. Quando se passa a luz através da suspensão, uma parte da energia da radiação incidente é dissipada por absorção, ou pela reflexão ou por refração, enquanto o restante é transmitido. As medidas da intensidade da radiação transmitida em função da concentração da fase dispersa são a base da análise turbidimétrica. Quando a suspensão for observada num ângulo reto com a direção da luz incidente, o sistema tem a aparência opalescente em virtude da difusão (espalhamento) da luz pelas partículas da suspensão (Efeito Tyndall). A luz é difundida irregularmente e é conhecida como a luz espalhada; ela explica a opalescência da suspensão. A medida da intensidade da luz espalhada (num ângulo reto em relação à direção da luz incidente), em função da concentração da fase dispersa, é a base da análise nefelométrica (do grego nephele, nuvem). A análise nefelométrica é mais sensível com suspensões muito diluídas (aproximadamente 100mg L-1). As técnicas da análise turbidimétrica e da análise nefelométrica parecem-se com as técnicas da fotometria com filtros e da fluorimetria, respectivamente.

Nas determinações nefelométricas, ou turbidimétricas, recomenda-se o levantamento das curvas de calibração, pois a relação entre as propriedades óticas da suspensão e a concentração da fase dispersa, no melhor dos casos, é semi-empírica. Para que ser e produzam as condições de opalescência e

de turvação é necessário tomar as maiores precauções nas preparações. O precipitado deve ser muito fino, de modo a não sedimentar com rapidez. A intensidade da luz espalhada depende do número e das dimensões das partículas em suspensão. As aplicações analíticas são possíveis quando se pode reproduzir com facilidade a dimensão média das partículas.

É necessário controlar cuidadosamente as seguintes condições a fim de conseguir suspensões com granulometria razoavelmente uniforme:

- As concentrações dos dois íons que se combinam para formar o precipitado e também a razão entre as concentrações que são misturadas.
- A maneira, a ordem e a velocidade de mistura.
- As quantidades dos outros sais e substâncias presentes, especialmente colóides protetores (gelatina, goma-arábica, dextrina etc.).
- A temperatura.

Os colorímetros visuais e fotoelétricos podem ser usados como turbidímetros; a maior sensibilidade é usualmente a que se consegue com um filtro azul. Deve-se levantar uma curva de calibração, com diversas soluções padrão, pois a luz transmitida por uma solução turva não obedece, em geral, com precisão, à Lei de Beer-Lambert.

Os nefelômetros “visuais” (tipos comparadores) foram superados pelos do tipo fotoelétrico. É possível, no entanto, adaptar um colorímetro Duboscq para o trabalho nefelométrico. Uma vez que o instrumento irá medir a luz espalhada, a trajetória da luz deve ser tal que a radiação entre lateralmente nos copos, num ângulo reto com os mergulhadores, e não através do fundo dos copos. Os copos normais são substituídos por tubos de vidro transparente, com os fundos opacos. Os mergulhadores de vidro recebem mangas justas e opacas. A luz que entra num ângulo reto com os copos é regulada de modo que se consegue a igualdade de iluminação nos dois lados. Num dos copos coloca-se uma suspensão padrão; a solução desconhecida, tratada da mesma maneira que a solução padrão fica no outro copo. A linha divisória dos dois campos, na ocular, deve ser delgada e nítida; esta linha desaparece quando os dois campos estiverem igualmente iluminados.

O vocábulo “espalhamento”, referente à interação da energia radiante com a matéria, engloba uma variedade de fenômenos. A palavra sempre implica uma variação mais ou menos desordenada na direção da propagação. O mecanismo envolvido depende do comprimento de onda de radiação, do tamanho e da forma das partículas responsáveis pelo espalhamento e, algumas vezes, de seu arranjo especial. A radiação espalhada pode ter a mesma frequência do feixe primário ou sua frequência pode ser modificada; esse caso (efeito Raman).

Do ponto de vista do químico-analítico, os sistemas de maior interesse consistem em suspensões de partículas sólidas ou líquidas em líquidos (suspensões coloidais ou emulsões). O tamanho das partículas pode ser ou não suficientemente pequeno para permitir o uso da teoria de Rayleigh. A teoria eletromagnética do espalhamento foi desenvolvida para abranger todos os casos, mas é muito complexa para ser usada diretamente. O espalhamento por partículas relativamente grandes é chamado espalhamento de Tvndall.

Para suspensões muito diluídas, as medidas a um determinado ângulo são muito mais sensíveis que as medidas em linha reta, pois envolvem observação da luz enfraquecida e espalhada contra um fundo preto em vez da comparação entre duas grandes quantidades de valores quase iguais; um caso especial de um princípio importante de larga generalidade.

As medidas em linha reta são chamadas turbidimetria e podem-se realizá-las com qualquer espectrofotômetro-padrão ou fotômetro de filtro. As medidas a um determinado ângulo geralmente são restritas a 90° e para isso se usam cubetas padronizadas com a mesma configuração daquela para um fluorímetro convencional que é frequentemente usado para esse fim. Essa técnica é chamada nefelometria.

O tratamento matemático rigoroso dessas técnicas não é fácil. Pode-se obter turbidimetricamente uma quantidade correspondente à absorbância e podemos escrever

$$S = \log \frac{P_0}{P_t} = kbc \qquad \text{(equação 1.23)}$$

Onde

S = “turbidância”

k = constante de proporcionalidade (pode-se chamar coeficiente de turbidez)

b = comprimento do percurso

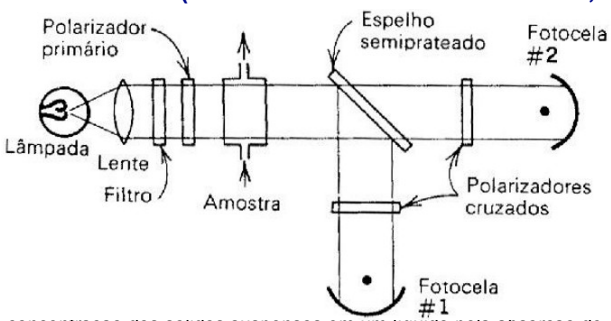
c = concentração em gramas por litro.

As nefelometria é um instrumento importante na medida de fumaças, névoas e outros aerossóis. As equações teóricas geralmente fornecem melhores resultados para suspensões em meio liquido, porque as partículas são geralmente menores e mais separadas.

Podem-se usar os tubos de Nessler com boa precisão em análises turbidimétricas, como um colorímetro Duboscq, quer diretamente quer modificados por iluminação lateral como um nefelômetro.

Para medidas turbidimétricas, pode-se usar qualquer fotômetro de filtro ou espectrofotômetro, mas com sensibilidade e precisão severamente limitadas. Se o solvente e as partículas dispersas forem ambos incolores, dever-se-á selecionar um comprimento de onda no azul ou no ultravioleta próximo para se obter sensibilidade máxima. Todavia, se forem coloridos, o comprimento de onda ótimo é melhor determinado por tentativa e erro.

Figura 1.36 - Diagrama esquemático do turbidímetro da Du Pont Modelo 430 (E. I du Pont de Nemours and Co., Inc.)



**Pode-se medira concentraçao dos solidos suspensos em um liquido pela absorçao de energia sônica,um método comparável à turbidimetria, porém sem envolver radiação eletromagnética.*

A maioria dos fluorímetros pode ser adaptada para a nefelometria, e também existem instrumentos especiais (nefelômetros) para estas medidas. A característica essencial de um destes instrumentos é o refletor projetado para recolher a luz espalhada pelas partículas numa solução opalescente ou turva. Num dispositivo típico, a solução fica num tubo de ensaio que é suportado acima da fonte de luz. A luz espalhada é dirigida, pelo refletor,

para a fotocélula anular. A corrente que assim se provoca alimenta um microamperímetro sensível. É possível intercalar filtros coloridos de modo a se analisarem soluções coradas. Uma cobertura metálica do tubo de ensaio exclui a luz parasita, e o instrumento dispõe de controles de sensibilidade e de corrente nula. Serão necessários diversos tubos de ensaio, e é preciso fazer uma seleção prévia para que estejam equalizados, tanto quanto for possível.

Espectrofluorimetria

A fluorescência é provocada pela absorção de energia radiante e reemissão de parte desta energia sob a forma de luz. A luz emitida tem quase sempre comprimento de onda maior que o da luz absorvida (Lei de Stokes). Na fluorescência propriamente dita, a absorção e a emissão ocorrem dentro de um intervalo de tempo curto, porém mensurável, da ordem de 10^{-12} - 10^{-9} segundo. Se a luz for emitida com um retardo de tempo (maior que 10^{-8} segundo) o fenômeno é conhecido como fosforescência; este retardo de tempo pode ser o de uma fração de segundo até várias semanas, de modo que a diferença entre os dois fenômenos pode ser encarada como apenas uma diferença de grau. A fluorescência e a fosforescência são designadas em conjunto como fotoluminescência; esta designação é, portanto, o termo geral aplicável a processos de absorção e de reemissão de energia luminosa.

Nos dias de hoje, o tipo mais usado de fotoluminescência na química analítica é a fluorescência, que se distingue das outras formas de fotoluminescência pelo retorno da molécula excitada ao estado fundamental imediatamente depois da excitação.

Quando uma molécula absorve um fóton de radiação ultravioleta, sofre uma transição para um estado eletrônico excitado e um dos seus elétrons é promovido para um orbital de energia mais elevada. Há dois tipos importantes de transição de uma molécula orgânica:

(a) $\rightarrow \pi^*$, na qual um elétron num orbital não-ligante é promovido para um orbital p* antiligante.

(b) $\rightarrow \pi^*$, na qual um elétron num orbital p ligante é promovido para um orbital p* antiligante.

O tipo de excitação $\pi \rightarrow \pi^*$ provoca fluorescência significativa, enquanto o tipo $n \rightarrow \pi^*$ provoca fluorescência fraca. As transições eletrônicas correspondentes às bandas de transferência de carga também levam à fluorescência forte.

A energia eletrônica não é, porém, o único tipo de energia afetado quando uma molécula absorve um fóton de radiação UV. As moléculas orgânicas têm um número grande de vibrações e cada uma destas vibrações contribui para uma série de níveis vibracionais, quase igualmente espaçados, associados aos estados eletrônicos. Os diversos estados de energia disponíveis para uma molécula podem ser representados mediante um diagrama de níveis de energia. Deve-se consultar um livro apropriado para se terem os detalhes destes diagramas e das transições permitidas.

É evidente que antes de uma molécula poder emitir radiação pelo mecanismo da fluorescência, é indispensável que possa absorver radiação. Nem todas as moléculas que absorvem radiação UV ou visível são fluorescentes, e é útil quantificar a extensão em que certa molécula sofre fluorescência. Esta quantificação se faz mediante o rendimento quântico ϕ_f, que se define como a fração de radiação incidente que é reemitida como radiação de fluorescência:

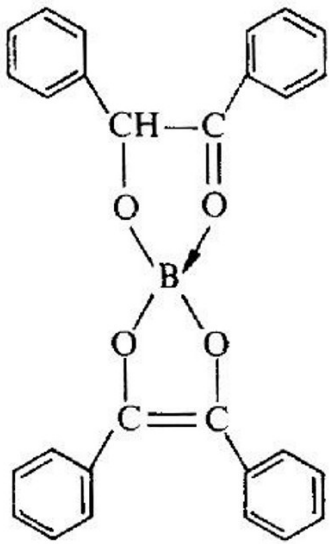
$$\phi \leq 1) = \frac{\text{N de fótons emitidos}}{\text{N de fótons absorvidos}} = \frac{\text{Quantidade de luz emitida}}{\text{Quantidadede luz absorvida}} \quad \text{(Equação 1.24)}$$

A fluorimetria é usada, em geral, quando não houver um método colorimétrico com sensibilidade suficiente ou com a seletividade suficiente, para a substância analisada. Na análise inorgânica as aplicações mais frequentes são as da determinação de íons metálicos como complexos orgânicos fluorescentes. Muitos complexos da oxina fluorescem com intensidade. O alumínio, o zinco, o magnésio e o gálio são às vezes determinados em concentrações baixas por este método. O alumínio forma complexos fluorescentes com o corante azul negro RC de eriocromo (azul negro R de pontacromo), enquanto o berílio forma um complexo fluorescente com a quinizarina.

A análise de elementos não-metálicos e de espécies aniônicas pode apresentar um problema, pois muitos deles não formam com facilidade derivados apropriados para a análise fluorimétrica. Os métodos mais conhecidos para a análise fluorimétrica de não-metais são os da determinação

do boro e do selênio. Os dois métodos envolvem reações de derivação que levam à formação de anéis. Por exemplo, a reação de condensação entre o ácido bórico e a benzoína leva ao derivado (I):

Figura 1.37 - Reação de condensação.



Aplicações orgânicas importantes são a determinação da quinina e das vitaminas riboflavina(vitaminaB_2) etiamina (vitaminaB_1). A riboflavina fluoresce em solução a quosa. A tiamina deve ser primeiro oxidada por solução alcalina de hexacianoferrato (III) a tiocromo, que dá fluorescência azul em solução de butanol. Em condições padrão, a fluorescência líquida do tiocromo produzida pela oxidação da vitamina B_1 é diretamente proporcional à concentração, num certo intervalo de concentração. A fluorescência pode ser medida ou em referência a uma solução padrão de quinina, num instrumento de equilíbrio de zero, ou então diretamente num espectrofluorímetro.

Já mencionamos o fenômeno da inibição e vamos indicar resumidamente as aplicações dos métodos de inibição. O princípio destes métodos é o de a emissão da espécie fluorescente ser inibida pelo analisado, de modo que a intensidade da radiação de fluorescência diminui à medida que a concentração do analisado aumenta. Uma limitação séria deste método, no entanto, é a de a inibição ser inteiramente inespecífica; por isso as aplicações limitam-se a análises nas quais somente o analisado é capaz de inibir a fluorescência. Provavelmente a aplicação mais importante da inibição de fluorescência é a determinação do oxigênio molecular, que é uma espécie

paramagnética particularmente eficiente como inibidor para moléculas com tempos de fluorescência relativamente longos. Com a eosina ($\tau \approx 10^{-3}$s), cerca de 10 mg L^{-1} de oxigênio provocam uma inibição de 50%. A inibição de fluorescência proporciona, assim, um método útil para acompanhar níveis baixos de oxigênio, como por exemplo no nitrogênio "isento de oxigênio".

A intensidade e a coloração da fluorescência de muitas substâncias dependem do pH da solução. Na realidade, algumas substâncias são tão sensíveis ao pH que podem ser usadas como indicadores de pH. São os chamados indicadores "fluorescentes" ou "luminescentes". Estas substâncias, que fluorescem na luz ultravioleta e sofrem alteração da respectiva cor, ou têm a fluorescência inibida, com a modificação do pH, podem ser usadas como indicadores fluorescentes nas titulações ácido-base. O mérito destes indicadores está em ser possível a sua utilização na titulação de soluções coradas (às vezes intensamente coradas) nas quais as modificações de cor dos indicadores usuais seriam mascaradas. As titulações se fazem com vantagem num frasco de sílica. Exemplos de indicadores fluorescentes estão na tabela 1.26.

Tabela 1.26 - Alguns indicadores fluorescentes.

Nome do indicador	Intervalo aprox. de pH	Viragem da cor
Ácido cromotrópico	3,0-4,5	Incolor para azul
Ácido2-hidroxicinâmico	7,2-9,0	Incolor para verde
Ácido quinínico	4,0-5,0	Amarelo para azul
Acridina	5,2-6,6	Verde para azul violeta
3,6-Diidroxiftalimida	0,0-2,5	Incolor para verde-amarelado
	6,0-8,0	Verde amarela do para verde
Eosina	3,0-4,0	Incolor para verde
Eritrosina B	2,5-4,0	Incolor para verde
Fluoresceína	4,0-6,0	Incolor para verde
4-Metilesculetina	4,0-6,2	Incolor para azul
	9,0-10,0	Azul para verde claro
2-Naftoquinolina	4,4-6,3	Azul para incolor
Sulfatodequinina	3,0-5,0	Azul para violeta
	9,5-10,0	Violeta para incolor
Umbeliferona	6,5-8,0	Azul pálido para azul vivo

Espectrofotometria no Infravermelho

A região do espectroeletro magnético no infravermelho pode ser dividida em três seções principais:

1. Infravermelho próximo (região de harmônicos), de 0,8 a 2,5μm (12500ª 4000 cm-1).

2. Infravermelho médio (região de vibração-rotação), de 2,5 a 50μm (4000 a 200cm-1).

3. Infravermelho remoto (região de rotação), de 50a 1000μm (200 a 10cm-1).

A região que tem interesse principal para fins analíticos é a que vai de 2,5 a 25μm (micrômetros), isto é, do número de onda 4000 a 400 (em ondas por centímetro, cm^{-1}). Os materiais óticos comuns, como o vidro ou o quartzo, absorvem fortemente no infravermelho, de modo que os instrumentos para efetuarem-se as medidas nesta região são diferentes dos usados na região eletrônica do espectro (visível ou ultravioleta).

Os espectros de infravermelho são provocados pelos diferentes modos de vibração e de rotação de uma molécula. Nos comprimentos de onda abaixo de 25*μ*m a radiação tem energia suficiente para provocar modificações dos níveis da energia vibracional da molécula, e estas modificações são acompanhadas por alterações nos níveis da energia rotacional. Os espectros rotacionais puros das moléculas localizam-se na região do infravermelho remoto e são usados para determinarem-se as dimensões moleculares. No caso de moléculas diatômicas simples é possível calcular as frequências vibracionais admitindo-se serem as moléculas osciladoras harmônicos.

Os espectros de absorção no infravermelho podem ser usados para a identificação de compostos puros ou para a detecção e identificação de impurezas. A maioria das aplicações se refere a compostos orgânicos, principalmente em virtude de a água, o principal solvente dos compostos inorgânicos, absorver fortemente além de 1,5*μ*m. Além disto, os compostos inorgânicos têm bandas de absorção largas, enquanto as substâncias orgânicas podem proporcionar numerosas bandas mais estreitas.

O espectro de absorção de um composto no infravermelho pode ser encarado como uma espécie de “impressão digital” do composto (ver figura 1.38). Assim, para a identificação de um composto puro, compara-se o espectro da substância desconhecida com os espectros de um número limitado de substâncias possíveis sugeridas por outras propriedades. Quando se consegue a identificação entre os dois espectros, a substância está completamente conhecida. Este procedimento tem especial valor para distinguir-se entre isômeros estruturais (mas não entre isômeros óticos).

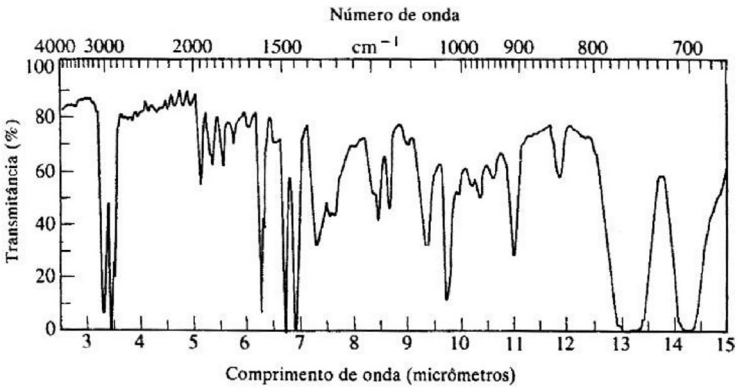
Tabela 1.27- Posições aproximadas de algumas bandas de absorção no infravermelho.

Grupo	No de onda (cm^{-1})	Comprimento de onda (μm)
C-H (alifático)	2700-3000	3,33-3,70
C-Haromático)	3000-3100	3,23-3,33
O-H (fenólico)	3700	2,70
O-H (fenólico, ligação hidro-gênio)	3300-3700	2,70-3,03
S-H	2570-2600	3,85-3,89
N-H	3300-3370	2,97-3,03
C-O	1000-1050	9,52-10,00
C=O(aldeído)	1720-1740	5,75-5,8
C=O(cetona)	1705-1725	5,80-5,86
C=O(ácido)	1650	6,06
C=O(éster)	1700-1750	5,71-5,88
C=N	1590-1660	6,02-6,23
C-C	750-1100	9,09-13,33
C=C	1620-1670	5,99-6,17
CºC	2100-2250	4,44-4,76
CºN	2100-2250	4,44-4,76
CH_3-,-CH_2-	1350-1480	6,76-7,41
C-F	1000-1400	7,14-10,00
C-Cl	600-800	12,50-16,67
C-Br	500-600	16,67-20,00
C-I	500	20,00

O espectro de uma mistura de compostos é essencialmente o da soma dos espectros dos componentes individuais, desde que não ocorram associação, dissociação, polimerização ou formação de composto.

A fim de detectar uma impureza numa substância, pode-se fazer uma comparação entre o espectro da substância e o espectro do composto puro; as impurezas provocam o aparecimento de bandas de absorção extras no espectro. O caso mais favorável ocorrerá quando as impurezas presentes possuírem grupamentos característicos que não estiverem presentes no constituinte principal.

Figura 1.38 - O espectro de infravermelho do poliestireno.



Outro procedimento visual envolve uma variação na profundidade do líquido através do qual a luz deve passar para alcançar o olho, de modo que a intensidade da cor se igualará à do padrão. A observação pode ser feita com um *comparador de Duboscq*.

Espectroscopia de Emissão Atômica

Quando certos metais são introduzidos como sais na chama de um combustor Bunsen, aparecem cores características. Este procedimento é usado há muito tempo para identificar qualitativamente alguns elementos. Se a luz de uma destas chamas passar por um espectroscópio aparecem diversas linhas (ou raias), cada qual com uma cor característica: assim o cálcio emite radiações vermelha, verde e azul, e a radiação vermelha é a grande responsável pela coloração típica que este elemento atribui à chama. A cada radiação corresponde um comprimento de onda definido, que lhe atribui uma posição fixa no espectro. Embora as cores das chamas de alguns elementos, como por exemplo, do cálcio, do estrôncio e do lítio, sejam muito semelhantes, é possível diferenciá-las seguramente pela observação do respectivo espectro e identificar a presença de qualquer dos

elementos na presença dos outros. Desenvolveram-se aplicações analíticas da espectrografia de emissão graças à extensão e à ampliação dos princípios inerentes aos ensaios qualitativos de chamas. Existem três tipos de espectros de emissão: os espectros contínuos, os espectros de bandas e os espectros de raias. Os espectros contínuos são emitidos por sólidos incandescentes e não têm raias nitidamente definidas. Os espectros de bandas são constituídos por grupos de raias que se aproximam, mas das outras à medida que se aproxima de um limite, a cabeça da banda. São espectros devidos a moléculas excitadas. Os espectros de raias (de linhas) são constituídos por raias definidas, bem espaçadas e aparentemente sem localização regular. São espectros característicos de átomos ou de íons atômicos que foram excitados e que emitem a energia na forma de luz com comprimentos de onda definidos. A teoria quântica prevê que cada átomo ou íon possui estados de energia definidos nos quais podem estar vários elétrons. No estado normal, ou fundamental, os elétrons têm a energia mais baixa. Mediante a aplicação de suficiente energia, por meios elétricos, térmicos ou outros quaisquer, é possível promover um ou mais de um elétron para um estado mais elevado de energia, mais afastado do núcleo. Estes elétrons excitados tendem a retomar para o estado fundamental, e neste retomo emitem a energia extra na forma de um fóton de energia radiante. Uma vez que os estados de energia são definidos e que somente são possíveis algumas modificações destes estados (de acordo com a teoria quântica), há um número limitado de comprimentos de onda possíveis no espectro de emissão. Quanto maior for a energia da fonte excitadora, mais elevada será a energia dos elétrons excitado se por isso será maior o número de raias que podem aparecer. A intensidade de uma raia espectral depende em grande parte da probabilidade de ocorrência da transição entre os estados correspondentes, ou seja, do “salto” dos elétrons entre estes estados. A intensidade de algumas raias mais intensas pode diminuir, em alguns casos, pela auto-absorção provocada pela reabsorção da energia pelos átomos gasosos que estão nas regiões periféricas, mais frias, da fonte. Com as fontes de alta energia, os átomos podem ser ionizados pela perda de um ou mais de um elétron; o espectro de um átomo ionizado é diferente do espectro de um átomo neutro e, na realidade, o espectro de um átomo monoionizado é parecido com o de um átomo neutro com um número atômico uma unidade menor que o seu próprio número atômico.

As principais vantagens do método espectrográfico de análise são:

- O procedimento é específico para o elemento a ser determinado, embora possam aparecer dificuldades quando a raia de um outro elemento se superponha à do elemento analisado.
- O método é rápido. A determinação quantitativa de traços de elementos numa amostra, especialmente de liga ou de metal, pode ser feita sem qualquer tratamento preliminar. A maioria dos metais e alguns não-metais (por exemplo, fósforo, silício, arsênio e boro) podem ser determinados.
- O resultado do ensaio pode ser registrado permanentemente numa chapa fotográfica.
- A determinação de pequenas quantidades de constituintes adicionados, ou de traços de impurezas, pode ser feita (e usualmente o é) quando os métodos de análise convencional são difíceis, ou falham ou dão resultados menos precisos. As separações demoradas e difíceis por métodos químicos podem ser evitadas, como por exemplo, a separação entre o zircônio e o háfnio, ou entre o nióbio e o tântalo.

As aplicações da espectrografia de emissão incluem:

- O exame de um metal, ou de uma liga, para determinar a presença de impurezas.
- A análise de uma liga para determinar a sua composição geral, inclusive no que se refere aos componentes minoritários e aos traços de impurezas.
- A análise de cinzas de substâncias orgânicas ou de outros materiais (por exemplo, de águas naturais) que possam sofrer tratamento semelhante.
- A detecção de contaminantes nos alimentos.

Métodos Instrumentais

Polarimetria

Várias substâncias transparentes que são características por uma falta de simetria em sua estrutura molecular ou cristalina apresentam a propriedade de girar o plano da luz polarizada. Essas substâncias são chamadas opticamente ativas. Provavelmente os exemplos mais familiares são quartzo e açúcares, mas muitos, outros compostos orgânicos e inorgânicos também apresentam essa propriedade. A extensão em que o plano gira varia grandemente de um composto ativo para outro. Diz-se que a rotação é *dextro -(+)*, se tiver sentido horário para um observador que olha em direção à fonte de luz e *levo-(-)*, se for anti-horária. Para qualquer composto dado, a extensão da rotação depende do número de moléculas no caminho da radiação ou, no caso das soluções, da concentração e do comprimento do recipiente. Também depende do comprimento de onda da radiação e da temperatura. A rotação especifica representada pelo símbolo $[\alpha]^t$, é definida pela fórmula.

$$[\alpha]^t = \frac{\alpha}{dc} \qquad \text{(Equação1.25)}$$

Onde α é o ângulo (medido em graus) de giro do plano de luz polarizada por uma solução de concentração *c* gramas de soluto por mililitro de solução quando contida em uma cela de *d* decímetros de comprimento. O comprimento de onda é geralmente determinado a 5,893 A, a linha *D* de uma lâmpada de vapor de sódio. Alguns valores representativos para a rotação específica são fornecidos na Tabela 1.28.

Tabela 1.28 - Rotações específicas das soluções (a 20º C).

Substância ativa	Solvente	[α]
Cânfora	Álcool	+43,8
Calciferol (vitamina D_2)	Clorofórmio	+52,0
Calciferol (vitamina D_2)	Acetona	+82,6
Colesterol	Clorofórmio	-39,5
Sulfato de quinina	HCl 0,5 F	-220
Ácido l-tartárico	Água	+14,1
Tartarato de sódio e potássio (sal de Rochelle)	Água	+29,8

Substância ativa	Solvente	[α]
Sacarose	Água	+66,5
β-d-glucose	Água	+52,7
β-d-frutose	Água	-92,4
β-lactose	Água	+55,4
β-maltose	Água	+ 130,4

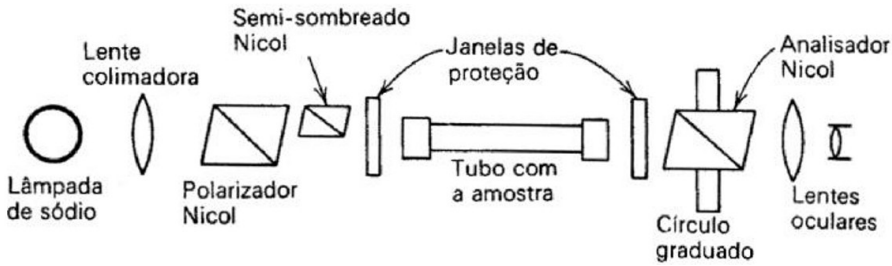
Polarímetros

O instrumento mais comum nesse campo é o polarímetro. A radiação monocromática de uma lâmpada de sódio é tomada paralela por um colimador e polarizada por um prisma de calcita. Em seguida ao polarizador, há uma pequena calcita auxiliar arranjada para interceptar metade do feixe. A radiação então passa através da amostra que está contida em um tubo de vidro de comprimento conhecido fechado em ambas as extremidades por placas de vidro claras, depois através do analisador e vai à ocular para observação visual.

Nesta técnica a amostra opticamente ativa, colocada no polarímetro, é atravessada por um feixe luminoso e os pulsos de luz polarizada, à direita ou à esquerda, atingem o detector.

Representam exemplos de aplicações da polarimetria, medidas das concentrações de produtos opticamente ativos: propriedades ópticas e físicas de líquidos, cristais e gases; pesquisa bioquímica envolvendo enzimas, esteróides, alcalóides e várias outras amostras opticamente ativas.

Figura 1.39 - Diagrama de um polarímetro convencional. Os prismas de Nicol são fabricados com calcita.



Análise por Absorção de Raios X

A absorção de raios *X* é de maior valor como instrumento analítico quando o elemento a ser determinado é o único componente pesado em uma substância de massa atômica baixa. Um número de análises importantes pertence a essa categoria e torna o método importante para fins de controle industrial.

Outro método de aplicação da absorção de raios *X* usa os picos de absorção críticos como meios de identificação e análise quantitativa. Como a absorção de um elemento em uma amostra é acentuadamente maior a um comprimento de onda logo acima de um de seus picos de absorção do que exatamente abaixo dele e como a posição desses picos na escala de comprimento de onda é característica dos elementos absorventes, a determinação de um par de medidas de absorção enquadrando ao comprimento de onda do pico servirá para determinar tanto a presença quanto a quantidade do elemento pesquisado.

A difração de raios *X* permite realizar ensaios não destrutivos da amostra, precisas e rápidas, e fornece muitos meios para determinar a estrutura cristalina, assim como a transformação do material. Irradiando a amostra com raios *X*, poder-se-á obter um diagrama refletindo sua estrutura cristalina ou sobre um filme fotográfico ou no registrador pelo método de contagem. Considerando que o diagrama de difração é característico de cada substância, fornece informações de grande utilidade sobre a estrutura cristalina da amostra.

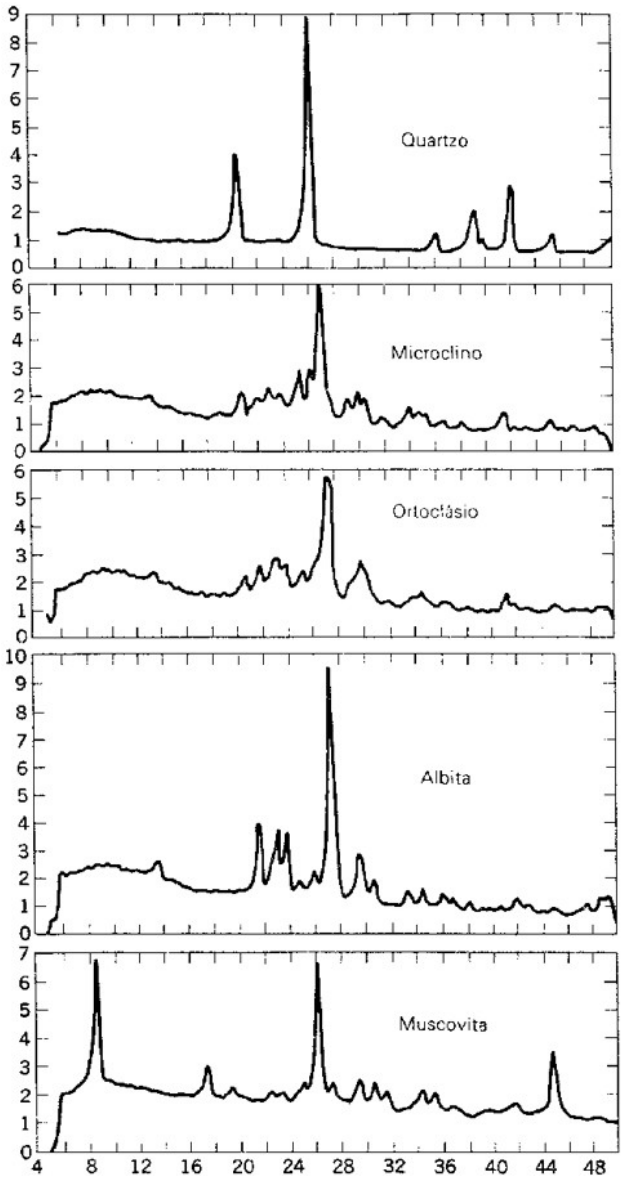
Espectrometria de Fluorescência de Raios X

Mede a radiação fluorescente que é produzida por radiação de raios X sobre a amostra. Esta radiação provoca mudança no nível de energia dos elétrons que passam a emitir radiação fluorescente. A espectrometria de difração de raios X é amplamente empregada em diversos campos da indústria e da ciência como:

- Determinação de elementos em ligas; análise de impurezas contidas em materiais de elevada pureza;
- Análise de traços de aditivos e catalisadores residuais em altos polímeros, como o polipropileno e cloreto de polivinila;

- Análise de quantidades da ordem de ppm de elementos pesados e águas poluídas, ar, alimentos, sangue.

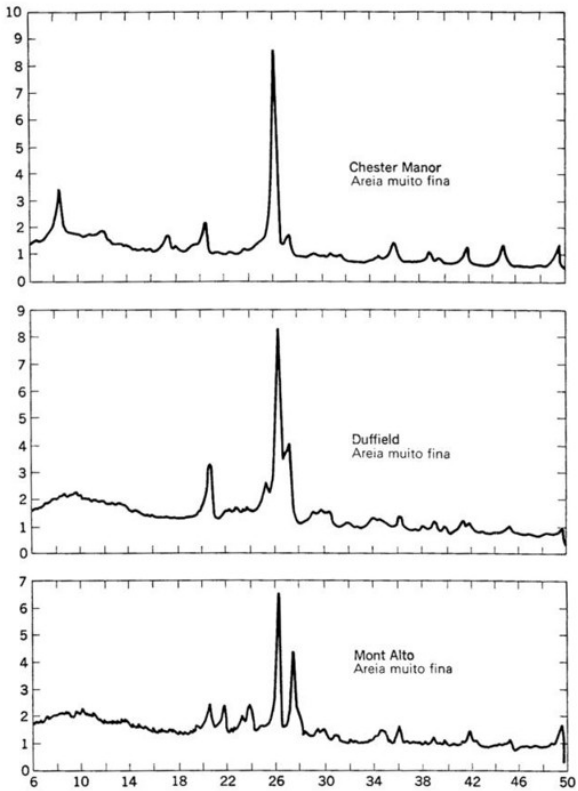
Figura 1.40 - Espectros de raios X de silicatos minerais colocados em um gráfico como deflexão do galvanômetro em função do ângulo de difração. Os espectros foram obtidos com um espectrômetro de raios X Philips (D. Van Nostrand Company, Inc., Princeton, Nova Jérsei)



Microssonda Eletrônica de Raios X

O aparelho promove a irradiação de pequena amostra, com um feixe de elétrons. A amostra emite raios X como resposta que é detectado, permitindo observar a variação na concentração dos elementos em uma amostra.

Figura 1.41 - Espectros de raios X de areias selecionadas da Pensilvânia, obtidos da mesma maneira que os padrões da figura 1.43 (D. Van Nostrand Company, Inc., Princeton, Nova Jérsei).



Espectroscopia de Ressonância Magnética

Pode-se observar um tipo completamente diferente de interação entre a matéria e as forças eletromagnéticas submetendo-se uma amostra simultaneamente a dois campos magnéticos, um estacionário *He* o outro variando em alguma radio frequência *f*, de 5 MHz ou maior. A amostra absorve

energia para uma determinada combinação de *H* e *f* e pode-se observar a absorção como uma mudança no sinal produzido por um detector de radio frequência e amplificador.

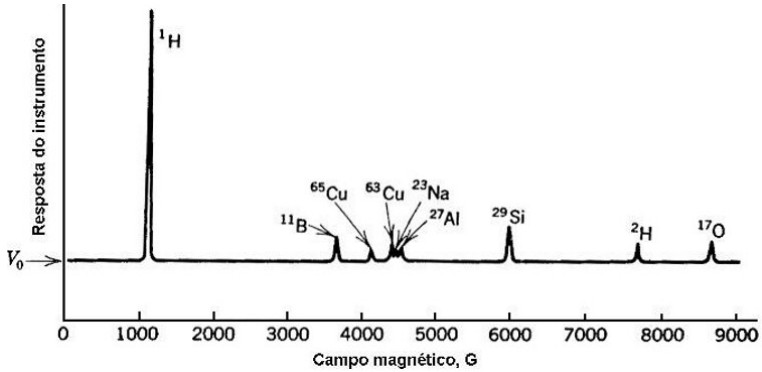
Pode-se relacionar essa absorção de energia com a natureza magnética dipolar rotacional dos núcleos. A teoria quântica nos diz que os núcleos se caracterizam por um número quântico de *spin I*, que pode assumir valores positivos de *n/2* (em unidades de $h/2\pi$; *h* é a constante de Planck), onde *n* pode ser 0, 1, 2, 3, ...Se I = 0, o núcleo não tem *spin* e assim não pode-se observá-lo pelo método aqui considerado; isso se aplica a ^{12}C, ^{16}O, ^{32}S e outros.

Os núcleos em rotação se assemelham a minúsculos ímãs e por tanto interagem como campo magnético externo imposto *H*. Pode-se imaginar que todos eles se alinhariam com o campo como tantas muitas agulhas magnéticas, mas, em vez disso, seu movimento rotatório determina que eles ajam como se fossem um giroscópio em um campo gravitacional. De acordo com a mecânica quântica, há *2I* + 1 orientações possíveis e, portanto, níveis energéticos, o que significa que o próton, por exemplo, tem dois desses níveis. A diferença de energia entre eles é dada por

$$\Delta E = hf = \frac{\mu H}{I} \qquad \text{(Equação 1.26)}$$

Onde μ é o momento magnético dos núcleos em rotação. A frequência característica *f* chama-se frequência de Larmor. Se aplicarmos uma corrente alternada em ângulo reto em relação ao campo de c.c. na frequência *f*, o núcleo de estado de energia mais baixo absorverá a energia ressonante e pode-se notar a absorção na saída do detector. A razão ω/H é uma constante fundamental característica de cada espécie nuclear que tem um valor finito de *I*. Essa é chamada razão giromagnética (razão magnetogírica) e recebe o símbolo *g* existem dois tipos de espectrômetros de RMN, o instrumento de uma única bobina, no qual se mede a absorção, e o de duas bobinas, que mede a radiação ressonante.

Figura 1.42 - Espectro de RMN de uma amostra de água em um recipiente de vidro, obtido com um instrumento Varian de baixa dispersão, com uma frequência de 5 MHz (Varian Associates, Palo Alto, Califórnia).



Encontrou-se que, na prática, a RMN é da máxima utilidade química, quando restrita ao estudo da estrutura fina na ressonância de uma única espécie nuclear. Chama-se um instrumento para esse fim de espectrômetro de RMN de alta resolução. A maioria dos instrumentos possui parâmetros adaptados apenas para detectarem a ressonância dos núcleos de hidrogênio (prótons).

Um espectrômetro de RMN de alta resolução pode mostrar dois tipos distintos de estrutura na absorção de RMN, devidos à ressonância do próton, conhecidos, respectivamente, como deslocamento químico e interação *spin-spin.*

Cada núcleo é envolvido por uma nuvem de elétrons em movimento constante. Sob a influência do campo magnético, forçam-se esses elétrons a circularem no sentido em que se opõem ao campo. Isso possui o efeito de blindar parcialmente o núcleo de receber a força total do campo externo. Segue-se que se deve alterar um pouco quer a frequência quer o campo para ocasionar ressonância no núcleo blindado. Em muitos instrumentos isso é habitualmente realizado por um ajuste do campo magnético através de uma bobina auxiliar que transporte corrente contínua variável, e que varre um pequeno intervalo do campo (alguns miligauss em um campo de 14 quilogauss). O complexo circuito eletrônico envolvido (no Varian A-60A, por exemplo) é tal que o valor do campo adicionado se converte em seu equivalente em frequência para introdução no registrador.

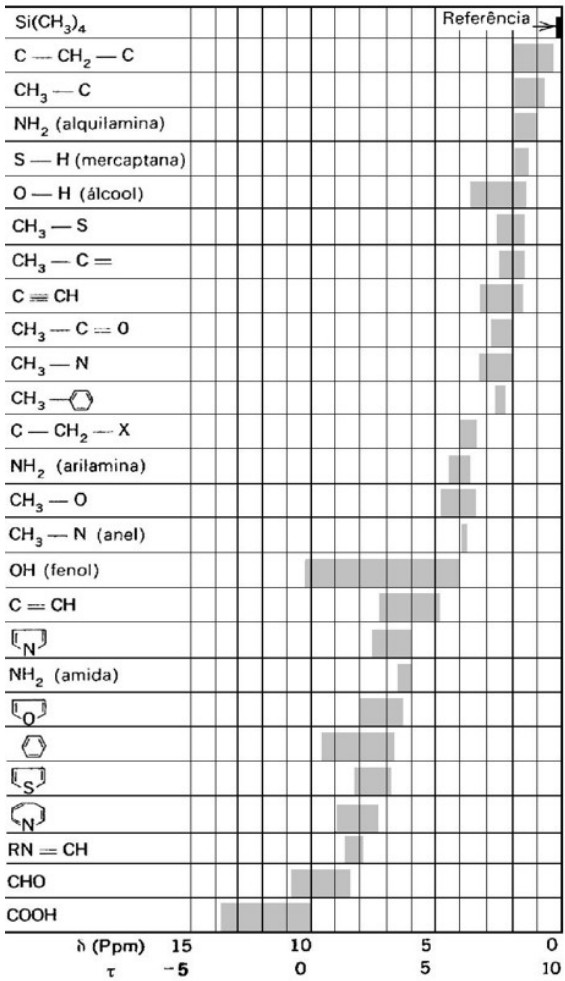
O valor do deslocamento depende da vizinhança química do próton, pois essa é a fonte de variações na blindagem por elétrons e se chama deslocamento químico. Apesar de se medir o deslocamento químico como um campo ou uma frequência, é na verdade uma razão da variação necessária do campo para o campo aplicado ou da variação necessária da frequência para a frequência-padrão e, portanto, é uma constante adimensional, geralmente designada por d e definida em partes por milhão.

Como não podemos observar a ressonância em um tubo de ensaio cheio de prótons, sem qualquer blindagem de elétrons, não há um padrão absoluto com que se possam comparar os deslocamentos. Assim, deve-se adotar um padrão de comparação arbitrário. Para as substâncias orgânicas, quando as solubilidades permitem, usa-se como solvente tetracloreto de carbono (sem prótons) e adiciona-se uma pequena quantidade de tetrametilsilano (TMS), $(CH_3)_4Si$, como padrão interno. Escolhe-se essa substância não só por que todos seus átomos de hidrogênio apresentam idêntica vizinhança mas, também porque são mais fortemente blindados que os prótons de qualquer composto puramente orgânico. Atribui-se arbitrariamente à posição do TMS na escala do deslocamento químico o valor de 0 para δ.

Alguns autores preferem atribuirão TMS o valor 10 e indicam o deslocamento por τ, sendo $\tau = 10 - \delta$, pois isso fornece pequenos valores positivos para quase todas as outras amostras. Uma blindagem maior corresponde a um deslocamento químico “sobre o campo”, isto é, deve-se aumentar o campo para compensar a blindagem; d diminui com o aumento da blindagem e τ, aumenta.

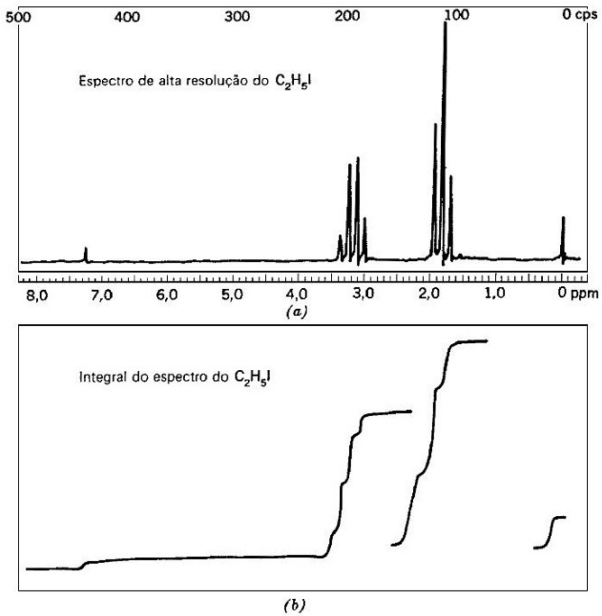
É possível construir um diagrama de intervalos aproximados de δ ou τ para prótons em várias vizinhanças químicas. O valor exato depende em grande extensão dos efeitos de substituintes, solvente, concentração, pontes de hidrogênio, etc., mas são reproduzíveis para qualquer conjunto de condições dado.

Tabela 1.29 - Tabela mostrando os intervalos de deslocamentos químicos de prótons em várias vizinhanças moleculares (Chemical & Engineering News).



O segundo tipo de estrutura frequentemente observada nos espectros de RMN é devido à interação do *spin* de um próton com o de um outro próton ou prótons ligados (habitualmente) a um carbono adjacente. A interação envolve os spins dos elétrons de ligação de todas as três ligações (H-C, C-C e C-H), mas não precisamos nos preocupar com o mecanismo detalhado. A interação não se manifestará se os prótons estiverem em vizinhanças equivalentes, mas, por outro lado, o máximo do deslocamento químico em cada posição será desdobrado em um *multiplete* próximo.

Figura 1.43 - Espectros de RMN de iodeto de etila dissolvido em deuteroclorofórmio (CDCl3); a) espectro normal com resolução moderada; b) integral do espectro. Obtidos com um espectrômetro Varian A-60A R. F. Hirsch).



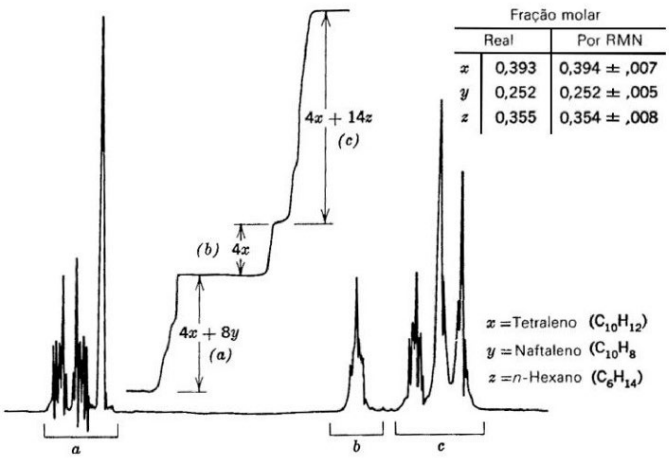
A teoria da RMN é indicação suficiente da grande utilidade do método na identificação qualitativa de substâncias puras. São disponíveis atlas de espectros de RMN comparáveis aos de espectros de absorção óptica, por comparação de amostras desconhecidas com amostras autênticas já estudadas. ARMN fornece uma valiosa ferramenta de diagnóstico. Os deslocamentos químicos e as observações de acoplamento e de desacoplamento de spins são todos úteis nesse conjunto.

A análise quantitativa é aplicável através do estudo dos traçados do integrador. A informação imediata obtida é o número relativo de prótons em várias vizinhanças moleculares da amostra. É fácil determinar o conteúdo total de hidrogênio de uma substância, sem a necessidade de alta resolução e, se soubermos que é um composto puro, isso dará uma informação com precisão relativa da ordem de ± 0,5%, comparável ao método gravimétrico convencional de combustão com grande economia de tempo.

Em casos favoráveis, podem-se analisar misturas de compostos com excelente precisão. Mostra-se um exemplo na figura 1.44. Preparou-se com tetraleno, naftaleno e n- hexano uma mistura aproximadamente igual à que

se poderia encontrar em alguns tipos de petróleo. Os hidrogênios aromáticos mostram superposição múltipla das ressonâncias na região indicada por a na figura. Os hidrogênios dos átomos de carbono próximos a um anel aromático ("alfa" em relação ao anel) aparecem em *b* e os hidrogênios puramente alifáticos em *c*. (É possível identificar a origem de algumas das multiplicidades, mas isso não é necessário em nosso caso).

Figura 1.44 - Análise de uma mistura de hidrocarbonetos por RMN (Varian Associates).



O tetraleno tem quatro prótons aromáticos enquanto que o naftaleno tem oito; apenas o tetraleno tem prótons em alfa e eles são quatro; finalmente o tetraleno tem quatro prótons que são, essencialmente, alifáticos e o hexano contribui com catorze de seus prótons na mesma região. Pode-se resolver um grupo de três equações simultâneas para a fração molar dos três componentes usando os valores da tabela no alto à direita da figura. Eles concordam plenamente com a composição da mistura, como calculada pelas massas.

Espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear

Constitui uma das técnicas de maior importância na química analítica, razão pela qual tem sido aplicada na maioria dos campos de pesquisa. A alta capacidade de resolução deste ensaio tem sido utilizada na química orgânica no esclarecimento de estruturas, investigações sobre isomerismo, tautomerismo, equilíbrios químicos, velocidade de reação, formação de pontes de hidrogênio, determinação de pureza de substâncias e análise de misturas.

Além destas apresenta interesse na análise de produtos farmacêuticos, altos polímeros, amostras biológicas, análises químicas estruturais orgânicas, qualitativas e quantitativas.

Métodos Termométricos

Muitos métodos analíticos discutidos apresentam importantes coeficientes de temperatura, mas em geral sua medida não fornece, em si, uma informação analítica. Neste consideraremos métodos onde se medem algumas propriedades do sistema como uma função da temperatura. Será útil para esclarecer as relações entre eles, organizá-los aqui para referência (ver tabela 1.30).

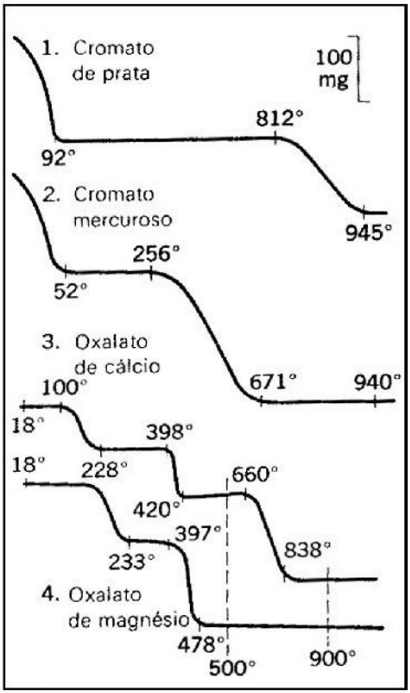
Tabela 1.30 - Métodos termoanalíticos.

Designação	Propriedade medida	Aparelho
Análise termogravimétrica (ATG)	Variação de massa	Termobalança
Análise termogravimétrica derivativa (TGD)	Velocidade da variação de massa	Termobalança
Análise térmica diferencial (ATD)	Calor libertado ou absorvido	Aparelho ATD
ATD calorimétrica	Calor libertado ou absorvido	Calorímetro diferencial
Titulação termométrica	Variação de temperatura	Calorímetro de titulação

Análise Termogravimétrica (ATG)

Trata-se de uma técnica onde se pode acompanhar a massa de uma amostra durante um período de tempo, enquanto se varia sua temperatura (geralmente aumentada a uma velocidade constante). Vários exemplos de termogramas obtidos por esse processo são mostrados na figura 1.45. A curva 1 mostra a massa de um precipitado de cromato de prata coletado num cadinho filtrante.

Figura 1.45 - Exemplos de curvas obtidas a partir datermobalança (American Elsevier Publishing Company).



A curva 2 da mesma figura mostra uma curva de aquecimento para o cromato mercuroso. Esse composto é estável entre cerca de 52°C a 256°C e então se decompõe de acordo com a equação $Hg_2CrO_4 \rightarrow Hg_2O + CrO_3$.

Muitos dos trabalhos relatados em termogravimetria foram orientados no sentido de estabelecer intervalos ótimos de temperatura para o condicionamento de precipitados para as análises gravimétricas usuais, como sugere o exemplo precedente. Há vários fabricantes de termobalanças e alguns deles produzem vários modelos. O mecanismo de pesagem pode ser uma modificação de uma balança de um ou dois pratos, um dispositivo de autopesagem eletrônico, uma balança de torsão, ou uma simples balança de mola. Vários modelos têm um forno elétrico para aquecer a amostra localizada sob a balança, com o cadinho suspenso no seu interior por um longo fio de platina.

Toda termobalança destinada a trabalhos de precisão é munida de registro automático da massa em função do tempo, ou diretamente em função da temperatura com um registrador X-Y.

Análise Termogravimétrica Derivada (TGD)

Às vezes, é vantajoso poder comparar um termograma com sua primeira derivada, como na figura 1.49. O platô no termograma a 700°C é suficientemente claro, mas não seria possível localizar precisamente o ombro a uns 870°C sem a curva derivada.

Várias termobalanças comerciais são munidas com circuitos eletrônicos para obter a derivada automaticamente. Um registrador de duas penas permite uma comparação direta conveniente entre as duas curvas.

Análise Térmica Diferencial (ATD)

Essa é uma técnica pela qual se podem acompanhar as transições de fase ou reações químicas por observação do calor absorvido ou libertado. E especialmente adaptada ao estudo de transformações estruturais no interior de um sólido a temperaturas elevadas, onde são disponíveis poucos outros métodos.

ATD Calorimétrico

A ATD convencional, como descrevemos, é capaz de fornecer bons resultados sobre as temperaturas e sinais das transições, mas é difícil ou impossível obter dados quantitativos - o calor de transição, se a pureza é conhecida; ou a quantidade de um constituinte em uma amostra se conhece o calor de transição. Essa dificuldade decorre de fatores incontroláveis e frequentemente desconhecidos, tais como o calor específico e a condutividade térmica da amostra, antes e depois da transição. A velocidade de aquecimento, a colocação dos pares termoelétricos e outros parâmetros instrumentais também afetarão as áreas abaixo dos picos endotérmicos ou exotérmicos.

Podem-se conseguir resultados quantitativos convertendo o compartimento da amostra de um aparelho de ATD em um calorímetro diferencial. Isso foi feito de três diferentes modos por três companhias diferentes. A Perkin-Elmer fabrica um instrumento chamado Calorímetro de Varredura Diferencial J(CVD), onde o calorímetro é do tipo isotérmico.

A *Technical Equipment Corporation* escolheu uma abordagem adiabática ao planejar sua unidade comparável, o calorímetro Dinâmico

Adiabático Deltatherm (CDA). Esse dispositivo fornece precisão comparável na medida dos calores de transição, mas o sistema adiabático facilita a determinação dos calores específicos.

O terceiro instrumento nessa categoria é o aparelho ATD da Du Pont, com um calorímetro acessório. Esse também é adiabático, mas usa da mesma forma uma amostra de referência. A temperatura de referência controla o eixo X de um registrador X-Y, enquanto que a diferença de temperatura entre as duas amostras controla a entrada de Y. A área sob um pico de ATD nessas condições é uma medida exata do calor da transição, independentemente do calor específico e outras variáveis; também podem-se determinar os calores específicos.

Análise de Peso Molecular

Para a execução desta técnica dois, termistores combinados estão contidos no aparelho em uma câmara saturada com o vapor de um determinado solvente. Injetando em um termistor uma gota do solvente puro e no outro uma gota da solução da amostra, haverá uma diferença de temperaturas proporcional à diminuição da pressão de vapor, que depende do número de moléculas da amostra em solução. Quando o equilíbrio térmico for atingido, a diferença de resistência dos termistores é lida. Esta leitura é convertida em concentração da amostra por uma curva de calibração e o peso molecular é determinado por uma relação entre esta concentração e os pesos do solvente e do soluto. As aplicações do aparelho analisador de peso molecular encontram-se descritas na tabela 1.31.

Tabela 1.31 - Principais aplicações do analisador de peso molecular.

CAMPO	APLICAÇÕES
Metalurgia	Quelatos
Resinas sintéticas	Poliestireno, polietileno, resinas fenólicas, ácidos ftálico, triestearina, nafto.
Fibras	Nylon
Indústria alimentícia	Ácido de-hidroacético
Bioquímica	Peptídeos
Indústria farmacêutica	Aspirina, ácido benzóico, vitaminas, procaína, heroína
Indústria de produtos de limpeza	Agentes tensoativos

Métodos Geográficos

Cada um dos elementos pode ser caracterizado por diversas variáveis ou atributos, cujas mensurações são realizadas nas seções transversais. Para o canal fluvial as variáveis consideradas são as seguintes:

Para o elemento fluxo:

- Larguradocanal – largura da superfície da camada de água recobrindo o canal;
- Profundidade – espessura do fluxo medida entre a superfície do leito e a superfície da água;
- Velocidadedo fluxo – comprimento da coluna de água que passa, em determinado perfil, por unidade de tempo;
- Volume ou débito – quantidade de água escoada, por unidade de tempo;
- Relação entre largura e profundidade - resulta da divisão da largura pela profundidade;
- Área do fluxo - área ocupada pelo fluxo no perfil transversal do canal, considerando a largura e a profundidade;
- Perímetro úmido - linha que assinala a extensão da superfície limitante recoberta pelas águas;
- Raio hidráulico - valor adimensional resultante da relação entre a área de fluxo e o perímetro úmido (R = A/P). Para rios de largura muito grande, o raio hidráulico é aproximado ao valor da profundidade média;
- Concentração de sedimentos - quantidade de material detrítico por unidade de volume, transportada pelo fluxo.

Para o material sedimentar:

- Granulometria - as classes de diâmetro do material do leito e das margens notadamente os diâmetros D84; D50 e D16.
- Rugosidade do leito - representa a variabilidade topográfica verificada na superfície do leito, pela disposição e ajustagem do material detrítico e pelas formas topográficas do leito.

Para a análise morfológica das vertentes as variáveis relevantes podem ser listadas como sendo:

- Altura – diferença altimétrica entre a base e o topo das vertentes;
- Comprimento - extensão linear entre o topo e a base da vertente, acompanhando o seu perfil;
- Ângulo da declividade – declividade média considerando a altura e o comprimento da vertente;
- Largura – distância entre as laterais que caracterizam a vertente;
- Área ocupada – área ocupada pela vertente, correspondendo ao produto da largura e comprimento;
- Granulometria – granulometria do material sedimentar superficial componente da vertente;
- Rugosidade – rugosidade da topografia superficial da vertente;
- Espessura da vertente – espessura da camada sedimentar (ou manto de decomposição), entre a superfície e o contato com a rocha sã subjacente;
- Densidade de sulcos - quantidade de sulcos ou ravinas por unidade de área da vertente;
- Área ocupada por matas (ou tipos de uso do solo) – quantidade da área da vertente recoberta por matas (ou por outros tipos de uso do solo);
- Altura média da vegetação;

- Proporcionalidade de recobrimento - porcentagem da área recoberta por matas (ou por outros tipos de uso do solo) em relação à área da vertente;
- Conteúdo de umidade do solo ou do manto de composto – a umidade do solo é calculada como porcentagem em relação ao peso do material seco;
- Porosidade do solo ou manto decomposto - relação dos poros vazios em relação ao volume do material;
- Conteúdo orgânico do solo - calculado como o peso do material orgânico encontrado.

Os sistemas ambientais possuem uma estrutura e expressividade espacial na superfície terrestre. Considerando critérios em bases conceituais e de operacionalização, podem-se estabelecer suas fronteiras e delimitar a territorialidade ocupada pelo sistema, como unidade discreta. Sob a perspectiva ecossistêmica, a organização estrutural e o funcionamento dos processos operam na integração no habitat e dos organismos componentes da entidade.

A análise morfológica não se refere apenas aos indicadores sobre os elementos componentes do sistema. Há um conjunto de indicadores utilizados para fornecer informações sobre o conjunto integrativo do sistema. No caso das bacias hidrográficas, embora a análise do canal fluvial seja significante em determinada escala de abordagem, para o contexto da bacia hidrográfica torna-se mais relevante analisar as características da rede de canais. Por outro lado, a análise da vertente também se transforma em relevância ao ser substituída pela análise topográfica da bacia. Por essa razão, como exemplo, podem-se considerar alguns dos indicadores utilizados para descrever a morfologia das bacias, a morfometria das redes fluviais e a topografia das bacias hidrográficas.

Para a caracterização morfológica da bacia os indicadores básicos encontram-se referenciados às seguintes variáveis:

- Área (A) e perímetro (P) da bacia - é toda a área drenada pelo conjunto do sistema fluvial, projetada no plano horizontal.·

- Forma das bacias - procurar expressar a forma assumida pelo sistema, geralmente tomando-se como referência uma figura geométrica (círculo, quadrado, retângulo, hexágono, etc).

Índice de circularidade, é a relação existente entre a área da bacia e a área do círculo de mesmo perímetro. Conforme o enunciado, a fórmula empregada é a seguinte:

$$I_C = \frac{A}{A_C} \qquad \text{(equação 2.1)}$$

Na qual *Ic* é o índice de circularidade; *A* é a área da bacia considerada e *Ac* é a área do círculo de perímetro igual ao da bacia considerada. O valor máximo a ser obtido é igual a 1,0, e quanto maior o valor, mais próxima da forma circular se encontra o formato da bacia de drenagem.

O índice entre o comprimento e a área da bacia (*ICo*) pode ser obtida dividindo-se o diâmetro da bacia pela raiz quadrada da área, conforme a seguinte fórmula.

$$Ico = \frac{D_h}{A} \qquad \text{(equação 2.2)}$$

Na qual *Ico* corresponde ao índice entre o comprimento e a área; *Dh* é o diâmetro da bacia e *A* é a área da referida bacia.

Este índice apresenta significância para descrever e interpretar tanto a forma como o processo de alargamento ou alongamento da bacia hidrográfica. A sua significação advêm do fato de podermos utilizar figuras geométricas simples como modelos de referência. Quando o valor de *ICo* estiver próximo de 1,0, a bacia apresenta forma semelhante ao quadrado; quanto o valor for inferior ao da unidade, a bacia terá forma alargada, e quanto maior for o valor, acima da unidade, mais alongado será o formato da bacia.

Amplitude altimétrica da bacia (H) - diferença entre os valores altimétricos máximo e mínimo dentro da bacia, geralmente correspondendo à diferença entre a altitude da desembocadura e a altitude do ponto mais alto situado em qualquer lugar da divisória topográfica;

Comprimento da bacia (Lb) - distância em linha reta entre a foz o ponto mais distante situado no interflúvio;

Comprimento total dos canais da bacia (Lt) - somatória dos comprimentos de todos os rios contidos na rede hidrográfica;

Quantidade de rios da bacia (Fb) - a quantidade de rios corresponde ao número de nascentes ou de canais de primeira ordem;

Densidade de drenagem (Dd) - corresponde ao comprimento de canais por unidade de área, considerando o comprimento total dos canais e a área da bacia;

Densidade de rios (Dr) - corresponde à quantidade de rios por unidade de área, considerando o número de rios e a área da bacia;

Relação de bifurcação (Rb) - corresponde ao valor ponderado da bifurcação da rede de drenagem, considerando as ordens e a quantidade de segmentos em cada ordem;

Índice de dissecação (Id) – o índice de dissecação é definido como produto da amplitude topográfica (H) pela raiz quadrada da densidade de segmentos (Fs),

$$Id = H\ (Fs)^{0,5} \qquad \text{(equação 2.3)}$$

Índice de rugosidade (Ir) - o índice de rugosidade combina as qualidades da declividade e comprimento das vertentes com a densidade de drenagem, expressando-se como valor que resulta do produto entre a amplitude altimétrica (H)e a densidade de drenagem (Dd), de modo que:

$$Ir=H.\ Dd \qquad \text{(equação2.4)}$$

No contexto da Ecologia, as manchas constituem áreas, circunscritas esparsas delimitando determinada categoria de ecossistemas. A disposição geral das manchas forma o mosaico. Entre ambas há diferenças na escala espacial e no nível de complexidade. Há possibilidade de se distinguir os atributos espaciais das manchas (tamanho, forma e estrutura) e os atributos morfológicos espaciais das paisagens dos mosaicos.

As mensurações das características morfológicas das manchas envolvem variáveis tais como:

Tamanho da mancha (A) - é a medida da área de cada mancha compondo um mosaico;

Perímetro da mancha (P) - é a medida do comprimento da linha da circulante delimitando a mancha;

Forma da mancha - vários índices foram propostos para mensurar o formato das manchas.

Índices para mensurar a forma das manchas:

Relação entre o perímetro e a área (P/A) - o perímetro de cada mancha é dividida pela grandeza de sua área;

Perímetro corrigido e área - o índice é corrigido tomando como base o valor do índice 1,0, e varia entre 0,0 (considerado um círculo perfeito) e o infinito, supondo a existência de uma forma infinitamente longa e estreita;

Relação entre a área da mancha e a área do círculo circunscrevente - este índice compara a grandeza da área da mancha com o tamanho de um círculo que pode circunscrever a referida mancha;

S1 – o índice S1 analisa a categoria de forma predominante no mosaico. O índice é calculado como sendo

$$S1 = 1 / Ni^* \Sigma(Pi/Ai) \quad \text{(equação 2.5)}$$

Onde Ni é o número de manchas da categoria em um mapa, Pi é o perímetro e Ai é a área de cada mancha na categoria. Um valor alto desse índice indica a presença de muitas manchas com interiores pequenos;

S2 - No índice S2 a medida dos atributos isodiamétricos das manchas, calculado como:

$$S2 = 1/Ni^* \Sigma(Pi/4\sqrt{Ai}) \text{ (raiz quadrada de Ai)} \quad \text{(equação 2.6)}$$

Onde Ni é o número de manchas da categoria i, Pi é o perímetro e Ai é a área de cada mancha na categoria i. Quanto mais o valor de S2 se distanciar do valor da unidade (1,0), mais as manchas se desviam de uma forma isodiamétrica; dimensão fractal - a complexidade da forma das manchas pode ser medida pela análise de regressão do logaritmo do perímetro (P) com o logaritmo da grandeza da área (A) das manchas. Dessa maneira, onde s é a inclinação da linha de regressão.

$$D=2s, \quad \text{(equação 2.7)}$$

Quando se passa para a grandeza e complexidade dos mosaicos, surgem novos índices para a mensuração do arranjo espacial e do

distanciamento das manchas. Os indicadores relacionados com o arranjo espacial das manchas são os seguintes:

Riqueza - é o número dos diferentes atributos das manchas que estão presentes na área focalizada pelo mosaico;

Número de manchas - é a quantidade de manchas presentes em um mosaico. Este índice pode ser cumulativo para todo o mosaico ou para tipo de uso da terra ou de vegetação;

Abundância relativa - é a medida da proporção de cada tipo de cobertura da terra ou de vegetação em relação ao conjunto do mosaico;

Diversidade de Shannom (H') - este índice combina riqueza e uniformidade. A variedade e a abundância relativa da cobertura de terras podem ser estimadas usando o índice de Shannon,

$$H' = - \Sigma Ci \, . \, lnCi \qquad \text{(equação 2.8)}$$

Onde *Ci* é a importância relativa da cobertura de terras do tipo i.

Índice de dominância (ID) - encontra-se relacionado ao índice de Shannon e mede o valor da dominância de uma categoria de cobertura de terras sobre as outras, sendo calculado como sendo

$$ID = ln\, n - H' \qquad \text{(equação 2.9)}$$

Onde $H' = - \Sigma Ci \, . \, lnCi$, na qual *Ci* é a proporção das células da rede estabeleci da sobre a paisagem para o uso da terra selecionado *i,* e *n* é o número das categorias de uso das terras. O valor do *ID* encontra-se próximo de zero quando os tipos de cobertura das terras apresenta equiabundância e encontra-se próximo da unidade (1,0) quando a maioria da cobertura das terras pertencer a uma categoria;

Uniformidade (U) - este índice reflete o número de categorias de manchas e sua proporção na paisagem, sendo calculado como:

$$U = -100 \ln (\Sigma Pi^2) / \ln(n) \qquad \text{(equação 2.10)}$$

Onde *n* é o número total dos tipos de manchas e *Pi* é a probabilidade de que um pixel pertença ao tipo *i*.

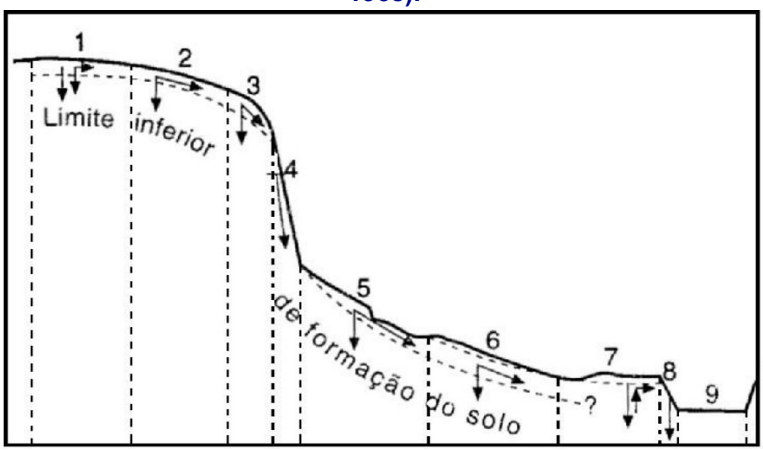
Índice de proximidade (IP) – o *IP* representa o grau de isolamento das manchas, calculado como:

$$IP = \Sigma\ (Sk/nk) \qquad \text{(equação 2.11)}$$

Onde *Sk* é a área da mancha e *nk* é a distância do vizinho mais próximo à mancha *k*.

DALRYMPLE, BLONG e CONACHER (1968) propuseram modelo para o perfil de vertentes distinguindo nove unidades hipotéticas (figura 2.1). Tais autores consideram a vertente como sistema complexo tridimensional que se estende do interflúvio ao meio do leito fluvial e da superfície da rocha não-intemperizada. A vertente é dividida em nove unidades, cada uma sendo definida em função da forma e dos processos morfogenéticos dominantes e normalmente atuantes sobre ela. Na realidade, é muito improvável encontrar as nove unidades ocorrendo em um único perfil de vertente e nem sequer elas devem se distribuir, necessariamente, na mesma ordem mostrada no modelo. O que se torna comum é verificar a existência de algumas unidades em cada vertente, e a mesma unidade pode ser recorrente ao longo do perfil. Portanto, o modelo apresentado representa padrão para ser aplicado na descrição e não tem nenhuma implicação para qual tipo de forma as vertentes podem se desenvolver. O modelo do perfil da vertente encontra-se representado na figura 2.1, enquanto as características de cada unidade estão sumariadas no quadro 2.1.

Figura 2.1 – Modelo de vertente assinalando as nove unidades hipotéticas(conforme Dalrymple, Blong e Conacher, 1968).



Na fase atual da modelagem, um nível de tratamento consiste em identificar qualitativamente as conexões e a intensidade dessas relações. Um exemplo encontra-se representado para análise de praias, considerando as variáveis do conjunto de energia (características das marés, das ondas e das correntes costeiras), da geometria da praia (declividade, forma do litoral e declividade entre as linhas de marés) e da granulometria da praia (estratificação, diâmetro dos grãos, conteúdo de umidade, classificação dos grãos e composição mineral). As linhas e setas mostram as relações, e as suas espessuras indicam a intensidade pressuposta da força que une as características das variáveis (figura 2.2).

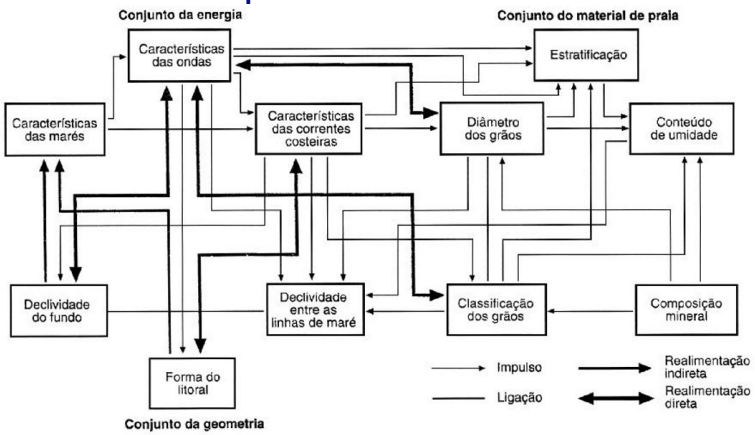
Quadro 2.1 - Características da forma e dos processos geomórficos dominantes nas unidades do modelo sobre vertentes (conforme Dalrymple, Blong e Conacher, 1968).

Unidade da vertente	Processo geomórfico dominante
1. Interflúvio (0º-1º)	Processos pedogenéticos associados com movimento vertical da água superficial.
2. Declive com infiltração (2º-4o).	Eluviação mecânica e química pelo movimento lateral da água superficial.
3. Declive convexo com reptação	Reptação e formação de terracetes.
4. Escarpa (ângulo mínimo de 45º)	Desmoronamentos deslizamentos, intemperismo químico e mecânico.
5. Declive intermediário de transporte	Transporte de material pelos movimentos coletivos do solo; formação de terracetes; ação da água superficial e subsuperficial.
6. Sopé coluvial (ângulos entre 26º e 35º)	Reposição de material pelos movimentos entre coletivos e escoamento superficial; formação de cones de dejeção; transporte de material; reptação; ação superficial da água.
7. Declive aluvial (0º-4º)	Deposição aluvial; processos oriundos do movimento subsuperficial da água.
8. Margem de curso de água	Corrosão; deslizamento; desmoronamento.
9. Leito do curso de água	Transporte de material para jusante pela ação do fluxo fluvial; gradação periódica.

Outra perspectiva consiste em estabelecer as relações entre as variáveis e também o direcionamento da relação, mostrando a presença de correlação direta ou inversa. Essa configuração possibilita o discernimento dos circuitos de retroalimentação. Um exemplo encontra-se representado na figura 2.3 considerando as relações gerais entre as variáveis envolvidas na geometria hidráulica dos canais fluviais, tratando do conjunto de variáveis ligadas à morfologia do canal e as do conjunto velocidade do fluxo.

Uma terceira perspectiva consiste em inserir valores da correlação direta e inversa, enriquecendo o conteúdo informativo do modelo descritivo da estruturação entre as variáveis. LUDWIG e PROBST (1996) investigaram as relações empíricas entre a produção e descargas de sedimentos fluviais nos oceanos em função de vários parâmetros hidroclimáticos, biológicos e geomorfológicos na escala global, considerando o conjunto das 60 maiores bacias hidrográficas do mundo.

Figura 2.2 – Características das marés, das ondas e das correntes costeiras. As linhas e setas mostram as relações, espessuras e intensidade.



Os resultados indicam que, entre todas as variáveis, o escoamento *(Q)* apresenta a mais forte correlação com a produção de sedimentos *(FTSS)* (figura 2.4). As correlações seguintes mais relevantes para com a produção de sedimentos são apresentadas pelo total da precipitação média anual *(APTT)*, variabilidade da precipitação durante o ano *(Four),* densidade média da biomassa *(VeigC)*, erodibilidade mecânica da litologia dominante na bacia *(LithMi)* e declividade média da bacia *(Slope)*. Os autores assinalam que as correlações entre determinadas variáveis com a produção de sedimentos não indicam necessariamente uma relação causal, porque há a existência de multicolinearidade entre os vários parâmetros. Por exemplo, há forte colinearidade entre as diferentes variáveis hidroclimáticas, assim como entre as variáveis hidroclimáticas e biológicas. A boa correlação observada entre o escoamento e a densidade média da biomassa talvez possa explicar porque ocorre uma correlação positiva entre a densidade média da biomassa *(VegC)* e a produção de sedimentos *(FTSS)*, enquanto se deveria esperar uma relação inversa entre ambos os parâmetros, em função da proteção dos solos que

a cobertura vegetal ocasiona frente aos processos da erosão mecânica. As demais variáveis inseridas na figura 2.4 são representadas pela temperatura média anual *(AT)*, índice de aridez de Bagnouls e Gaussen, baseado no uso de dados mensais da precipitação e da temperatura *(GaBa)*, erodibilidade da litologia dominante na bacia no tocante à erosão química *(LithCi)*, elevação modal média da bacia *(Elev)*, elevação máxima da bacia *(ElevM)*, índice para a erodibilidade do tipo de solo dominante (baixa,média,alta), baseado na textura média do solo *(SoilT)*, espessura média do solo *(SoilH),* área da bacia (A), conteúdo médio de carbono nos solos *(SoilC)*, razão média das florestas na bacia, com valores de 0 a 1,0 *(ForR),* porcentagem da área cultivada na bacia *(CultA)* e estimativa da densidade média da população na bacia *(PopD)*.

Figura 2.3 – Relações entre as variáveis da geometria hidráulica. As setas sugerem independência ou dependência; a ligação sem seta une a interação entre duas variáveis. Os sinais mostram se as variações são diretas (+) ou indiretas (-).

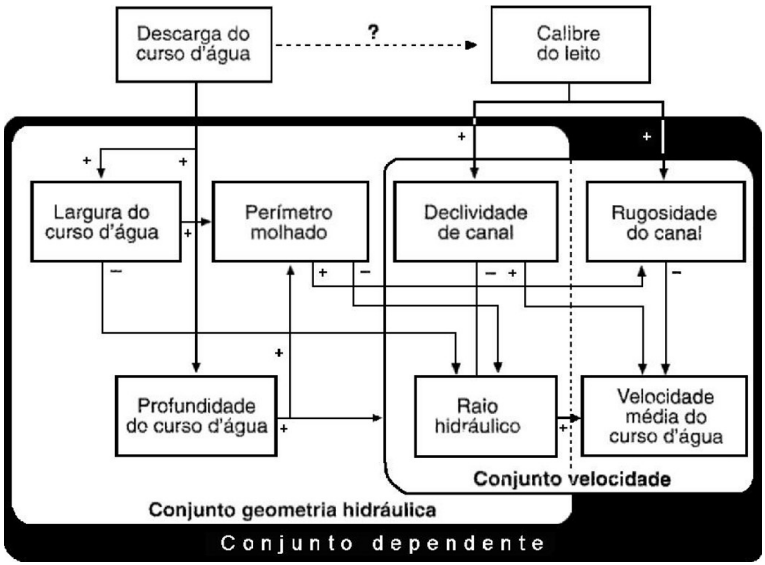
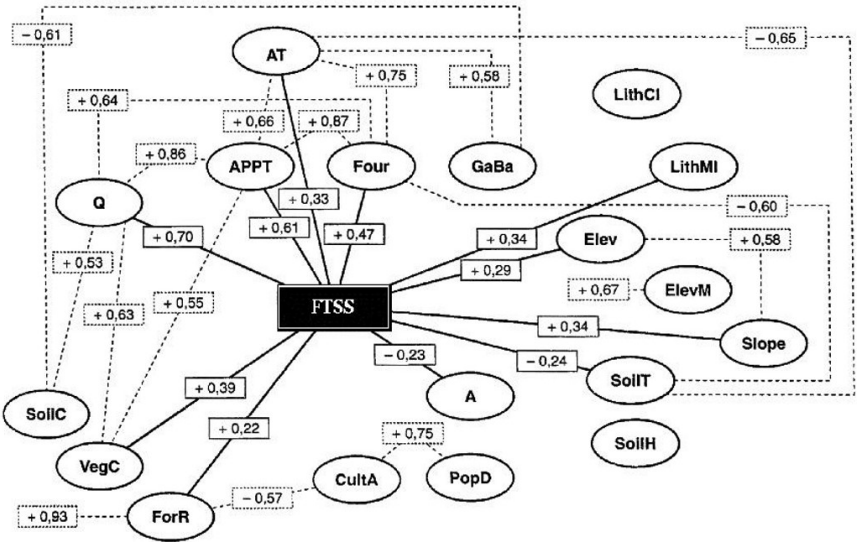


Figura 2.4 – Correlação entre a produção de sedimentos e diferentes parâmetros ambientais para as principais bacias fluviais do mundo (conforme Ludwig e Prodbst, 1996).



Métodos Cartográficos

A Associação Cartográfica Internacional define Cartografia como o conjunto de estudos e operações científicas, artísticas e técnicas, baseado nos resultados de observações diretas ou de análise de documentação, visando à elaboração e preparação de cartas, projetos e outras formas de expressão, bem como a sua utilização.

A superfície do terreno, com os seus vales e montanhas, é denominada em Cartografia de superfície topográfica. Essa é a superfície que, em geral, representa-se sobre um sistema de coordenadas plano. Para efetuar essa transformação é necessário, primeiramente, projetar a superfície topográfica, ortogonalmente, sobre uma superfície de nível esférica.

Uma superfície de nível possui todos os seus pontos normais à direção da gravidade, ou seja, à vertical do lugar. Existe uma infinidade de superfícies de nível, mas a projeção da superfície topográfica deve ser feita sobre uma superfície particular, normalmente, a superfície de altitude igual a zero, à qual se dá o nome de Geóide.

O geóide é uma superfície ondulada e não possui uma forma matemática ou geométrica conhecida. Ele não pode, portanto, ser usado como uma superfície de referência para o posicionamento de pontos da superfície topográfica, embora possa ser usado como uma superfície de referência para as altitudes. O geóide é a superfície de nível usada para apresentar a forma da Terra. Ele é considerado como a superfície de nível de altitude igual a zero e coincidente com o nível médio dos mares.

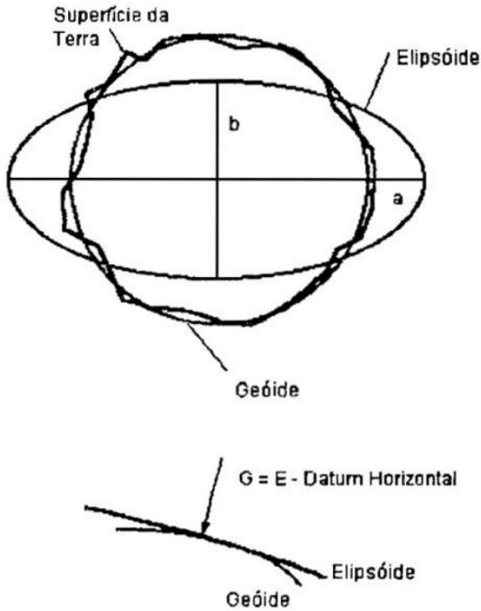
A superfície adotada como referência para os cálculos de posição, distâncias, direções e outros elementos geométricos da Cartografia é o Elipsóide. O elipsóide é uma figura relativamente simples e que se ajusta ao geóide com uma aproximação de primeira ordem. O elipsóide é formado a partir de uma elipse rotacionada em torno do seu semi-eixo menor (norte-sul).

- DATUM

Se imaginarmos a Superfície Física da Terra e um determinado elipsóide de revolução, fica definido *"Datum Geodésico"* a colocação deste Elipsóide numa posição rígida em relação à Superfície Física da Terra e, consequentemente, em relação ao Geóide (vide, de forma exagerada, na figura 2.5. Na definição de *"Data"* locais é mais desejável um encaixe regional que um global. O *"datum"* ao qual está referida a rede geodésica fundamental brasileira é o *South American Datumof* 1969 – SAD-69, que é admitido como sendo a melhor adaptação para o continente sul-americano. Uma nova medição passou a vigorar em novembro de 1996, resultante do Projeto REPLAN desenvolvido pelo IBGE. É conhecida como SAD 69/96, por utilizar os mesmos elementos do Elipsóide SAD-69, porém com outras coordenadas para os pontos da Rede.

Com o advento do GPS, surgiram os "data globais". A determinação do nível médio dos mares (NMM) como superfície de origem define o chamado Datum Vertical, ou origem das coordenadas verticais para todas as observações de altitude. O datum vertical oficial do Brasil é o marégrafo de Imbituba, em Santa Catarina. É importante verificar, nas notas marginais das cartas, os "data" horizontal e vertical que foram utilizados na sua confecção.

Figura 2.5 – Datum Horizontal.



Para melhor entendimento do elipsóide, apresentar-se-á de forma simplificada seus elementos. Partindo-se da elipse, pode-se defini-lo de várias maneiras diferentes. Na Cartografia, porém, ele é definido através do seu semi-eixo maior e do seu achatamento.

Para os objetivos deste livro, os principais elementos do elipsóide a serem considerados estão listados abaixo.

A = semi-eixo maior;

b = semi-eixo menor;

a = (a-b)/a– achatamento f = 1/α

A tabela 2.1 - mostra os valores dos principais elementos dos elipsóides utilizados no Brasil.

Elipsóide	Semi-eixo Menor b(m)	Semi-eixo Menor b (m)	Achatamento 1/α
Hayford - Datum Córrego Alegre	6378388	6366991.95	297.000745015
Astro Chuá Datum Chuá	6378388	6378160	297.000000000

Elipsóide	Semi-eixo Menor b(m)	Semi-eixo Menor b (m)	Achatamento 1/α
SAD-69*	6378160	6356774.719	298.250000000
Datum Chuá			
WGS-84	6378137	6356752.31425	298.257223563

Sistema de Coordenadas

Para representar os pontos sobre a superfície terrestre, precisa-se de um sistema de coordenadas. Em cartografia, trabalha-se principalmente com os seguintes sistemas:

- Coordenadas Geodésicas;

- Coordenadas Cartesianas;

- Coordenadas Plano - Retangulares.

Coordenadas Geodésicas

As linhas desenhadas no sentido Norte/Sul são denominadas meridianas e as linhas desenhadas no sentido Leste/Oeste são denominadas paralelos. Essas linhas estabelecem um sistema de coordenadas denominado *Sistema de Coordenadas Geodésio*, cuja origem é um ponto situado sobre o meridiano que passa por Greenwich, na Inglaterra, e o Equador. As coordenadas definidas por esse sistema são denominadas latitudes e longitudes.

As latitudes são referencias a partir do Equador de 0o a 90º, no hemisfério Norte, e de 0o a 90º, no hemisfério Sul, ou simplesmente de 0o a 90º, seguido da indicação da latitude Norte ou Sul.

As longitudes são referenciadas a partir de Greenwich, de 0o a 180º, na direção Leste, ou de 0o a 180º, na direção Oeste.

Coordenadas Cartesianas

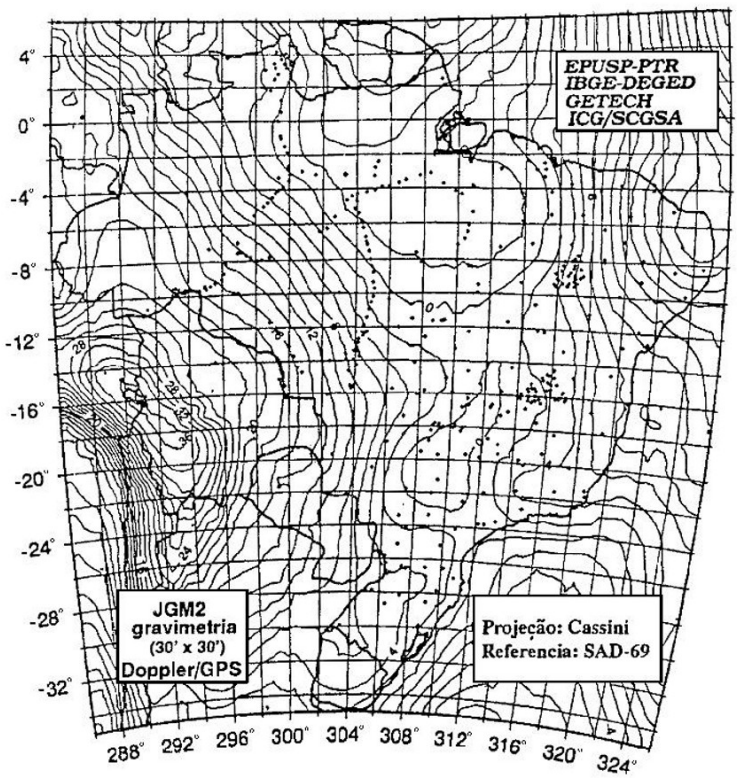
Outro método empregado para representar as coordenadas terrestres são as coordenadas cartesianas (X, Y e Z).O sistema de coordenadas cartesianas possui a sua origem no centro da Terra, os eixos Xe Y pertencem ao plano do Equador e o eixo Z coincide com o eixo de rotação da Terra. O eixo Z passa pelo meridiano de Greenwich. São muito utilizadas nos software devido à facilidade de programação.

Altitudes

A elevação de um ponto da superfície topográfica pode ser definida como ortométrica, elipsoidal ou de ordenada Z. Na Cartografia, a altitude ortométrica (H) é a mais usada. Trata-se da altitude relacionada ao geóide, a qual é obtida através de nivelamentos topográficos.

O sistema GPS mede as coordenadas em relação ao sistema de coordenadas cartesianas (X, Y, Z). Essas coordenadas são, em seguida, transformadas em coordenadas geodésicas (j, l, h) e, posteriormente, levadas para sistemas de coordenadas plano adotado.

Figura 2.6 – Carta Geoidal do Brasil, Blitzkow,1995.



Coordenadas Plano-Retangulares

A Terra é esférica, os mapas são planos. Mede-se na superfície esférica e representa- se a medição sobe uma superfície plana, a solução para este problema possui três etapas distintas:

1. Adotar urna superfície esférica de referência (Datum), onde os pontos medidos, na superfície terrestre, serão projetados;

2. Estabelecer uma relação matemática que permita deformar a superfície elipsóidica de referência para tomá-la plana;

3. Estabelecer um sistema de coordenadas plano (de preferência retangular) e escolher a escala para fazer com que a porção da superfície medida caiba no papel. A figura 2.6 ilustra essa solução.

A maioria das cartas confeccionadas no Brasil por levantamentos aerofotogramétricos são executadas utilizando-se o Sistema de Projeção UTM.

Sistemas "TM"

Estabeleceu um Sistema de Projeção Conforme para a representação do elipsóide terrestre sobre o plano. O sistema UTM teve a sua utilização recomendada pela União Geodésica e Geofísica Internacional na IX Assembléia, realizada em Bruxelas em 1951. É norma cartográfica brasileira para as escalas variando de 1:250.000 a 1:25.000. Também utilizado para a Carta ao Milionésimo (escala 1:1.000.(00).

Os principais sistemas são os seguintes:

- LTM – Local Transverso de Mercator,Gauss-Krüger

- RTM – Regional Transverso de Mercator – Também conhecido como SPC (*State Plane Coordinate System*). Gauss-Tardi

- Projeção UTM

A sua principal vantagem é que ela permite representar grandes áreas da superfície terrestre, sobre um plano, com poucas deformações e com apenas um grupo de fórmulas. A projeção UTM é um sistema de coordenadas retangular e se por isso bastante útil para ser aplicado na cartografia.

A projeção UTM é uma projeção cilíndrica conforme, ou seja, mantém a forma em detrimento das dimensões.

Precisão Cartográfica

O olho humano permite distinguir uma medida linear de aproximadamente 0,1 mm. Contudo, um ponto só será perceptível com valores em tomo de 0,2 mm de diâmetro. Este valor de 0,2 mm é então adotado como a precisão gráfica percebida pela maioria dos usuários e caracteriza o erro gráfico vinculado à escala de representação. Dessa forma, a precisão gráfica de um mapa está diretamente ligada a este valor fixo de 0,2 mm, estabelecendo-se assim, em função direta da escala, a precisão das medidas da carta (tabela 2.2).

Tabela 2.2 – Escalas, precisão gráfica e precisão real.

Escalas	Precisão Gráfica	Precisão Real (m)
1:5.000	0,2mm	1 m*
1:10.000	0,2mm	2 m
1:25.000	0,2mm	5 m
1:50.000	0,2mm	10 m
1:100.000	0,2mm	20 m

Pode-se observar nos exemplos anteriores que quanto maior a escala de representação maior é o erro gráfico associado. Logo, a escolha da escala deve, entre outras coisas, considerar as dimensões e precisões de posicionamento desejadas.

O erro gráfico representa a componente final de todos os erros acumulados durante o processo de construção da carta. Quando usamos um documento cartográfico como base para construção de outros mapeamentos, normalmente temáticos, seja por um processo convencional ou digital, deve-se levar em consideração os erros inerentes ao documento de partida.

Métodos Geofísicos

Para o levantamento de passivos ambientais são utilizados métodos geofísicos como, por exemplo, sondagem por radar, processos sísmicos e processos de indução geoelétricos. O princípio destes processos parte do pressuposto que os sinais geofísicos (a estes pertencem ondas de radar, campos eletromagnéticos, ondas sísmicas etc.) reagem de forma diferente em objetos existentes no solo (por ruptura, reflexão etc) do que no subsolo

natural ao redor. A vantagem dos métodos de análise geofísicos consiste no tato de eles não causarem danos, i. é, não são necessários serviços de terraplanagem, perfurações ou trabalhos dispendiosos similares.

Contudo, deve ser levado em consideração que todos os métodos geofísicos somente são aplicáveis de forma adequada sob determinadas condições. Os métodos geofísicos são adequados quando o subsolo deve ser reconhecido no que se refere à estrutura, ou quando existem pontos concretos de suspeita (por exemplo, tambores no subsolo). A desvantagem é que não são obtidas informações exatas sobre a composição material. Assim, os processos geofísicos são apropriados principalmente para pré-análises.

Ensaio CPT (*Cone Penetration Test*)

O ensaio de CPT consiste na penetração no solo de um cone terminais elétricos. A principal função do ensaio de CPT é a medida da resistência do solo à penetração estática do cone (resistência de ponta) e atrito lateral local sofrido ao longo da luva de atrito. Os resultados são apresentados em MPa (Mega Pascal). A velocidade de cravação do cone é de 2 cm/s de acordo com a norma brasileira 12069 da ABNT. O equipamento utilizado é um Penetrômetro provido de um sistema hidráulico e um cone elétrico sem fio *(Cordless System)*, no qual os dados são emitidos por ondas de rádio (eliminando assim os cabos elétricos). São medidos aproximadamente:

- A resistência à penetração oferecida pelo solo;
- Atrito lateral;
- Pressão de infiltração de um líquido no subsolo;
- A resistência à passagem da corrente elétrica pelo solo (possibilitando determinar as características mecânicas de resistência do solo);
- Nível do lençol freático;
- Permeabilidade do subsolo e;
- A estratificação com alguma aproximação
- Processo de medição geoelétrico

Nos processos de medição geoelétricos é aplicada uma tensão contínua na superfície do solo com dois eletrodos. Esta tensão pode ser de 900 volt ou maior. Através da queda de tensão entre os eletrodos começa a fluir uma corrente no solo. A corrente penetra no subsolo em forma de semi-esfera. As modificações da impedância no subsolo alteram a propagação da corrente em forma de semi-esfera e podem ser medidas indiretamente na superfície através da alteração da tensão elétrica, em duas sondas de medição, que se encontram no meio dos dois eletrodos. Através do aumento da distância entre os eletrodos aumenta a profundidade de penetração da corrente e, consequentemente, a profundidade da informação. Passo a passo obtém-se as impedâncias específicas do subsolo abaixo do ponto de sondagem. As impedâncias assim obtidas são aplicadas num diagrama contra a metade da distância dos eletrodos. A avaliação das curvas de sondagem primeiramente ocorre com um modelo de duas camadas. Baseado em informações geológicas (por exemplo, perfurações), as curvas de medição são avaliadas e otimizadas através de um programa de computador.

Análises de gás

As análises do ambiente de uma deposição antiga ocupam-se com os riscos que ocorrem em função de emissões de gases no meio ambiente próximo (atmosfera, água subterrânea, vegetação e pessoas). As migrações de gás no subsolo ocorrem sobretudo em de posições antigas com uma superfície relativamente impermeável ao gás. Os gases liberados na decomposição geram uma pressão aumentada no corpo da deposição, que causa a expansão lateral dos gases no solo. Os percursos de migração dependem de uma série de fatores. Uma vez que os gases também podem penetrar em prédios, é extremamente importante realizar medições em porões de casas próximas a deposições.

As emissões de gás na superfície de deposições antigas ocorrem sobretudo em superfícies permeáveis ao gás e através do sistema de drenagem ou de poços de gás. A causa é a compensação de pressão entre o corpo de deposição e a atmosfera. Para a análise da composição do gás é obtida uma amostra de ar diretamente da superfície.

Uma vez que a migração de gás e as emissões são influenciadas por fatores climáticos, estes fatores de oscilação devem ser levados em consideração nas análises, i. é, na amostragem e na interpretação dos dados:

- A alta pressão atmosférica reduz a emissão de gás na superfície ou leva à penetração de ar atmosférica na deposição e a uma maior migração de gás em âmbitos próximos. Isto ocorre sobretudo no período de mudanças da pressão atmosférica;
- Elevados níveis da água subterrânea e geadas alteram consideravelmente a emissão e a migração de gás;
- De acordo com a posição e a forma da deposição antiga, o vento pode ter efeitos similares aos efeitos das alterações de pressão atmosférica e dilui consideravelmente a concentração do gás no ponto de medição.

Amostragem

A amostragem consiste na obtenção de material (solo, água, ar do solo) para a posterior análise. Depois que o levantamento histórico forneceu referências a substâncias nocivas e a sua posição aproximada, elas devem ser analisadas mais a fundo, para obter-se resultados de medição com força de comprovação.

A amostragem compõe-se de:

- Escolha dos pontos de amostragem;
- Escolha de equipamentos;
- Executaras perfurações;
- Coletadas amostras;
- Divisão das amostras;
- Conservação;
- Documentação;
- Armazenamento;
- Transporte e;
- Entrega ao laboratório.

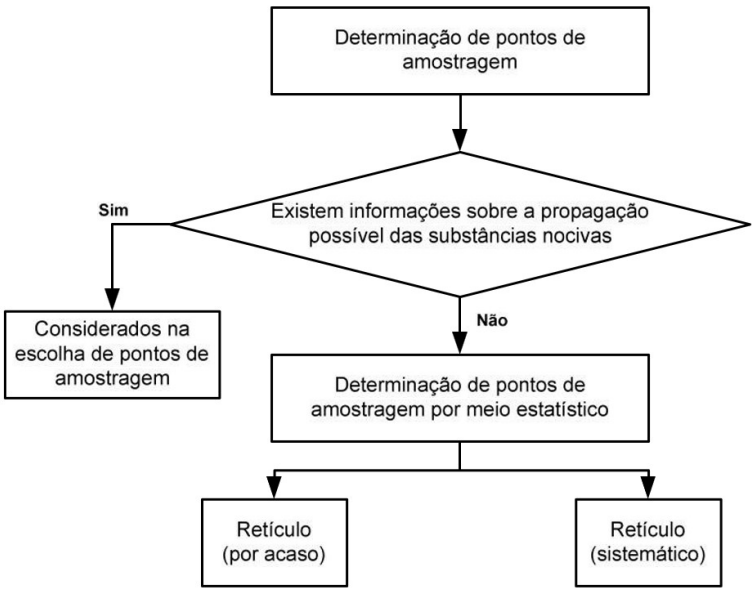
A amostra de solo deve:

- Ser representativa para o âmbito de análise ou para o ponto de coleta de amostra;
- Permitir a identificação de circunstâncias geológicas;
- Possibilitar informações sobre o tipo, expansão e posição das substâncias nocivas no subsolo;
- Possibilitar uma estimativa da quantidade do solo contaminado, e
- Elucidar possíveis riscos para a água subterrânea.

Em princípio, na escolha dos pontos de amostragem, pode ser procedido:

- Informações concretas existentes,
- Baseado em avaliações ou;
- Estatisticamente.

Figura 2.7 – Procedimento possível na determinação dos pontos de amostragem.



Quantidade dos pontos de amostragem

A quantidade dos pontos de amostragem de pende

- Da estrutura homogênea ou heterogênea do subsolo;
- Da qualidade das informações preliminares;
- Das características físico-químicas das substâncias nocivas suspeitadas.

Via de regra, inicia-se com poucos pontos de amostragem (grade grosseira, ou pontos definidos). Se as análises confirmarem a presença de substâncias nocivas, são analisados outros pontos de amostragem para a delimitação da fonte de substâncias nocivas.

- Profundidade dos pontos de amostragem

Depois que no item anterior foi apresentado o procedimento para a determinação da posição de um ponto de amostragem, aqui trata-se da pergunta, em que profundidade deve ser obtida uma amostra e quantas amostras serão coletadas por ponto.

Uma vez que nenhum ponto de amostragem e nenhum perfil de profundidade se equiparam, é muito difícil estabelecer uma regra de validade geral. Conforme se sugere o seguinte âmbito mínimo de amostragem (por ponto de amostragem):

- Uma amostra próxima à superfície;
- Em aterros, a camada inferior do aterro e a camada superior do solo natural (A1 e A2).

Em áreas de solo próximas à superfície, sugere-se diversas profundidades de amostragem em função da utilização e da possível contaminação com substâncias nocivas:

- Parque infantil: até 35 cm (0-5 cm; 5-15 em; 15-35 cm)
- Campo lavrado, jardim: 20-30 cm
- Campo, gramado: 10 cm
- Solo de florestas, em função das camadas do solo.

- Quantidade de amostras

Além do número de amostras, também a quantidade individual tem uma influência sobre a dispersão dos resultados da análise. A quantidade de amostras deve ser suficiente para a análise das substâncias contidas desejadas. A quantidade mínima é determinada pelo tipo e pela quantidade de parâmetros a serem analisados, bem como pela quantidade de amostras a serem armazenadas. Numa área de investigação de 1 ha, o peso do solo, somente para os 20 cm superiores, é de aproximadamente 3.000 toneladas (densidade 1,5 t/m3). Numa quantidade de amostras de, por exemplo, 1 kg resulta uma relação de 1:3 milhões. Com esta pequena fração de matéria deve ser amostrada de forma representativa toda a área. Além disso, a amostra pode compor-se de várias perfurações. Se houver uma substância nociva em forma de partícula no solo, o tamanho da partícula influencia a probabilidade ou a quantidade, com a qual uma partícula contaminada é registrada através de uma amostra de solo.

A relação de grandeza entre a quantidade de amostras e partículas isoladas de substâncias nocivas tem uma influência fundamental sobre o nível mensurável de concentração de substâncias nocivas. Quanto maior for a partícula, maior será a concentração na amostra que contém esta partícula.

Se uma partícula for relativamente pequena, a concentração da amostra, na qual esta partícula está contida, será somente um pouco superior àquelas amostras sem esta partícula contaminada. Além do tamanho de partícula, também exercem influência sobre a totalidade da concentração da amostra:

- A concentração das substâncias nocivas na partícula;
- A distribuição de tamanho de partícula e;
- A quantidade das partículas contaminadas.

Estas influências devem ser levadas em consideração para a determinação do tamanho mínimo da amostra de solo. Além disso, as substâncias nocivas podem estar enriquecidas seletivamente em determinados tamanhos de grânulos. Neste caso, a distribuição da granulometria na amostra tem uma influência decisiva no teor geral da amostra. A figura 2.8; mostra a relação entre a quantidade mínima necessária de amostra se o tamanho dos grânulos.

Figura 2.8 – Relações entre a quantidade mínima necessária de amostras e o tamanho dos grânulos.

Finalmente, a quantidade de amostras é definida pelos parâmetros a serem analisados. A tabela 2.3 a seguir mostra quantidades mínimas de amostras para a análise de amostras de solo, com base em alguns parâmetros.

Tabela 2.3 – Quantidades mínimas de amostras para a análise.

Parâmetro	Original	Eluente
Resíduo seco	100 g	30 g
Metais pesados	100 g	60 g
Óleos minerais	50 g	80 g
Fenóis	80 g	80 g
Cianeto	50 g	60 g
AOX	50 g	80 g
Na, K, Ca, Mg	Junto a metais pesados	30 g
pH, condutividade, Cl-, NO_3, SO_4		30 g
NH4, F, NO2, Cr (VI)		80 g
BTX,HC - clorados, HC- alifáticos, na ftalina	1HS*/25g	25 g
PAH, PCB, fenóis	Cada50g	Ca-da100g
Dioxinas / furano	200 g	

** HS = Headspace*

Amostras de materiais sólidos

O solo é a camada superior exposta a influências atmosféricas, que consiste em rochas fragmentadas e quimicamente alteradas, ar, água, bem como restos de organismos. Para a análise de materiais sólidos e amostras de solo existem experiências de longos anos das disciplinas de edafologia, técnica de fundações, geologia e análises de resíduos.

- Trincheiras

Uma trincheira é uma abertura no solo, criada por recursos auxiliares, para a coletade amostras. Via de regra, as trincheiras são feitas com escavadeiras. Em locais de difícil acesso, com baixa altura de trabalho (por exemplo, em porões), as abertura são cavadas manualmente.

Em resumo, as trincheiras são apropriadas em primeiro lugar para a visão nos 1,25 ou 1,75 metros superiores do subsolo e para a amostragem, desde que a água subterrânea não seja encontrada em baixas profundidades.

- Pequenas perfurações

Pequenas perfurações (denominação antiga: sondagens) são perfurações com um diâmetro de 30-80 mm. As pequenas perfurações são as mais utilizadas em levantamentos técnicos, uma vez que as perfurações são de rápida execução e de custo relativamente baixo.

As pequenas perfurações não se apropriam para a amostragem em subsolos de granulação graúda de cascalho ou rochosos. Também em aterros, via de regra, não são alcançáveis grandes profundidades, visto que, por exemplo, um tambor já pode representar um obstáculo intransponível. Diferencia-se entre:

- Perfuração manual;
- Sondagem de percussão;
- Perfuração pequena por prensagem.

- Perfuração manual

É girado manualmente no solo um tubo de coleta, uma broca helicoidal ou uma espiral, com um diâmetro de 60-80 mm e, em seguida, retirado. Com barras de alongamento podem ser alcançadas profundidades máximas de 4-5 metros. Este procedimento somente é adequado para solos “macios”, via de regra, acima do nível do lençol freático.

- Sondagem de percussão

Na Sondagem por percussão é penetrado no solo um tubo de coleta comum diâmetro de 30-80 mm e um comprimento de 1, 2 ou 4 metros, com um

martelo a motor ou elétrico, ou manualmente com um martelo de borracha, e em seguida, retirado com um dispositivo manual ou hidráulico. Com o auxílio de barras de alongamento podem ser obtidas, desta forma, profundidades de 25-30 metros em solo adequado. Este procedimento é apropriado para solos com diâmetro de grânulos de tamanho pequeno/médio.

Perfurações pequenas por prensagem são similares à sondagem de percussão, porém, o tubo de coleta é penetrado hidraulicamente no solo e é utilizado um diâmetro menor de 30- 40 mm para o tubo de coleta. As perfurações pequenas por prensagem não são apropriadas para solos duros e de grande granulação, porém, somente para argilas, siltes e areias.

Tabela 2.4 – Protocolo de amostragem de duas sondagens de percussão.

PROTOCOLO DE PEQUENAS PERFURAÇÕES				
Cliente:				
Rua:				
Cidade:				
Datado relatório:	Elaborados:	Node pedido:	Data de coleta de amostra:	Coletor de amostra:
Sonda	Profundidade (cme GOK)	Descrição do perfil do solo		Profundidade de coleta (em cm) da amostra e especificação do recipiente
S17	0 – 20	Asfalto		
	20–170	Aterro; silte,	20–100E	
		Saibroso, arenoso, verde oliva	100P	
		(restos de tijolos)	100 E	
		Umidade de terra	200P	
	170–260	Silte, arenoso fino,	100–300E	
		Preto, saibroso, cinza escuro,	300P	
		Macio, umidade de terra	300 E	
	260–400	Areia, saibroso, marron ocre	300–400E	
		areia, úmido		

S18	0 – 10	Cascalho	
	10–75	Concreto	100–200E
	75–150	Saibro, arenoso, cinza claro	190–200E
		Umidade de terra	200P
	150–300	Saibro, arenoso, preto, molhado	
	200–300	Areia, sabroso, úmido	200–300E
P = Pipeta de Pasteur; E = recipiente de vidro			

- Perfurações

As perfurações têm o diâmetro de 65-2500 mm, e servem para coletar amostras de solo, rochas ou água, e para realizar medições dentro da perfuração (métodos geofísicos), ou para prepará-las para poços de monitoramento de ar do solo ou de água subterrânea. No âmbito do levantamento de passivos ambientais o seu diâmetro, via de regra, não ultrapassa 300 mm. Além disso, deve ser dada preferência a um processo que assegure uma obtenção de um núcleo genérico de solo, visto que somente assim é possível uma informação exata sobre a situação geológica

Diferenciam-se os seguintes processos principais de perfuração:

- Perfuração com núcleo (rotativa, batida, pressão): a amostragem e o afloramento geológico são perfeitamente possíveis, uma vez que há núcleos de perfuração genéricos e sem deformações;
- Perfuração de impacto e por garras: os núcleos de perfuração podem estar deformados (totalmente ou também parcialmente);
- Perfuração com injeção de água: obtém-se somente uma amostra incompleta e alterada. O risco da deportação de poluentes e, consequentemente, da adulteração da amostra é grande.

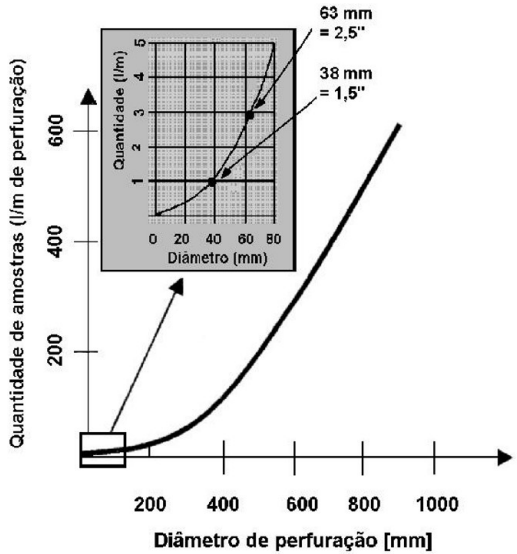
A tabela 2.5 dá uma visão geral do processo de perfuração com núcleo:
Tabela 2.5 – Visão geral dos processos de perfuração de núcleo {18}.

Tabela 2.5 – Visão geral dos processos de perfuração de núcleo {18}.

Processo	Diâmetro do tubo	Aplicações	Vantagens e desvantagens
Perfuração rotativacom núcleo seco	65-300mm	Em argilas, siltes, areias, solos orgânicos Menos apropriado para saibro, pedregulho, blocos grandes	Processo universal; de perfuração O calor de atrito ocorrente influencia a análise de substâncias nocivas voláteis
Perfuração rotativa com núcleo com injeção de água	145 mm	- Em rochas	A água de injeção deve ter qualidade de água potável Com a água de injeção podem ser lavadas Substâncias nocivas
Perfuração de percussão com núcleo	80–300 mm	Em argilas e siltes Em areias e saibros com somente uma luva ou uma mangueira para a colocação do núcleo (perfuração com tubo ou saco plástico)	– Se as condições geológicas o permitirem, é um bom processo para a análise quanto a substâncias nocivas voláteis
Perfuração rotativa por percussão	100–200mm	– Em argilas, siltes e areias finas	– Combinação de perfuração de percussão e rotativa
Perfuração por pressão	50–150 mm	– Em argilas, siltes e areias finas	- Podem ser utilizados somente tubos de núcleo com diâmetros até 150 mm

A Figura 2.9 mostra a relação entre a quantidade de amostras a ser obtida e o diâmetro de perfuração necessário.

Figura 2.9 – Quantidade de amostras e diâmetro da perfuração.



Como outro recurso auxiliar para a escolha de um processo de perfuração serve a tabela 2.6, onde é avaliada a aplicação dos diversos processos de perfuração em passivos ambientais.

Tabela 2.6 – Aplicação dos diferentes processos de perfuração em passivos ambientais.

Casos de Aplicação	Processo de perfuração							
	Perfurações com Injeção de água				Perfurações sem			Pequena perfuração
	Perfuração com água direta	Perfuração com água indireta	Perfuração com núcleo	Perfuração com martelo de ar comprimida	injeção de água	Perfuração a seco	Perfuração com tubo	Sondagem de percussão
A - Perfuração em rocha duras em contaminação	+	+	++	+	-	+	-	-
B - Perfuração através de formação rochosa de granulometria grossa sem contaminação	+ ...	+ ...	- ...	- ..	++ ...	- ...	++ ...	++ ..
Em rocha	+	+	++	+	-	+	-	-
C - Perfuração formação rochosa de granulometria grossa sem Contaminação	+	+	-	-	++	-	++	+
D - Perfuração através de deposições antigas	- ...	- ...	- ...	- ...	++ ...	+- ...	- ...	+- ...
Na formação rochosa de granulometria grossa	-	-	-	-	+	-	+	+
E - Perfuração de deposições antigas	-	-	-	-	++	+	-	+
.....	...	...	...	...	...		...	...
Através de formação rochosa de granulometria grossa	-	-	-	-	+	-	+	+

Em rocha dura	+-	+-	++	+-	-	-		-
F - Perfuração em deposições antigas	-	-	-	-	++	+-	-	+
G -Perfuração em rocha dura contaminada	-	+-	++	-	-	-	-	-
H - Perfuração através de formação rochosa de granulometria grossa contaminada	-	-	-	-	++	-	+	+
Em rocha dura	-	+-	++	-	-	+-	++	-
I - Perfuração de formação rochosa de granulometria grossa contaminada	-	-	-	-	++	-	++	+

++ bem apropriado

+ apropriado

+- menos apropriado

- não apropriado

Uma avaliação final sobre os possíveis âmbitos de aplicação na amostragem de solo é dada através da tabela 2.7.

Tabela 2.7- Avaliação de diferentes processos para a coleta de amostras de solo.

Processo	Âmbito de aplicação
Trincheiras	Apropriado para profundidades até 5-7 metros em formações rochosas de granulometria grossa Visão muito boa da estrutura do subsolo Qualidade boa de amostras Possibilidade de coleta de amostras “não-deformadas”
Perfurações de sondagem (pequenas perfurações)	Apropriado para profundidades de aproximadamente 20 m (em determinadas circunstâncias, também mais profundo) em formações rochosas de granulometria grossa Visão boa até muito boa da estrutura do subsolo Qualidade boa até muito boa de amostras Em função dos pequenos diâmetros, quantidades pequenas de amostras e, por visto, via de regra, somente possibilidade de determinação qualitativa de rochas Possibilidade de amplificação para poços de monitoramento de gases e (condicionalmente) águas subterrâneas

Processo	Âmbito de aplicação
Perfurações	De acordo com o processo, aplicável em grandes profundidades Apropriado para informações rochosas de granulometria grossa e rochas duras Possibilidade de amplificação para poços de monitoramento de gases e águas subterrâneas
Perfurações a seco	Visão boa da estruturado solo Qualidade boa de amostras Profundidade limitada de utilização (não rentável a partir de 60 m)
Perfurações com injeção de água	Visão não tão boa da estrutura do subsolo Por isto, via de regra, complementação por medições das perfurações geofísicas Qualidade não muito boa de amostras
Perfurações com núcleo	Visão muito boa de amostras do subsolo Qualidade muito boa de amostras Coleta de amostras “não contaminadas” (núcleos de perfuração)
Sondagens (sondagem por pressão, sondagem leve por percussão, sondagem pesada por percussão)	Apropriado para profundidades até aproximadamente 20 m (em determinadas circunstâncias, também mais profundo) em formações rochosas de granulometria grossa Somente uma visão indireta da estrutura do subsolo, através da diferenciação de camadas de diferentes resistências de penetração Sem possibilidade de determinação de rochas Sem possibilidade de amostragem

Tratamento da amostra de solo

- Escolha de amostras

Já no local, o coletor de amostras faz uma importante seleção das amostras se solo. Pois cada amostra analisada desnecessariamente aumenta os custos de análise. O coletor de amostras também decide se são tomadas amostras individuais ou mistas.

Via de regra, através de avaliação visual e odorífica (teste organoléptico) podem ser selecionadas amostras acentuadas, de acordo com a experiência da pessoa que faz a coleta de amostras. Visto que deve se contar com substâncias nocivas normalmente não se faz o teste de cheiro, de forma que deve ser decidido somente por critérios visuais.

Além disso, a escolha das amostras de laboratório pode ocorrer através de medições no local, através do que sua quantidade pode ser consideravelmente reduzida.

- Adulteração de amostras

Na coleta de amostras, no transporte de amostras e no seu armazenamento pode ocorrer uma adulteração de amostra, que leva a uma alteração irreversível da mesma. Aqui pode ser diferenciado entre:

- Inclusão de substâncias na amostra;
- Exclusão de substâncias do material da amostra;
- Alteração do material da amostra por reações químicas e biológicas.

A adulteração pode ser causada por:

- Detrição de equipamentos e ferramentas de amostragem;
- Efeitos de adsorção, de sorção e difusão;
- Deportação de poluentes por equipamentos sujos;
- Volatilização de substâncias gasosa sem armazenamento aberto;
- Poluição por gases de escape;
- Alterações pelo efeito de calor, luz e oxigênio durante o transporte.

Em materiais voláteis a obtenção de amostras mistas de solo está ligada a perdas de emissão de gases. A área menos afetada de uma amostra de solo está no núcleo de uma amostra grande e inteira.

- Conservação de amostras

O modo mais simples e, para muitas finalidades, também o mais eficiente de conservação consiste na refrigeração ou também no congelamento das amostras. Também é possível uma conservação química através da edição de ácido em pH<2 ou adição de base pH>11.A Tabela 2.8 mostra outros exemplos:

Tabela 2.8 – Exemplos de parâmetros para tipos de conservação.

Conservação por	Apropriado para
Acidulação em pH<2	Metais alcalinos e alcalinos terrosos, Al, NH_4^+, DQO, $dureza_{total}$, óleos minerais, nitrato, $fosfo-ro_{total}$, silicatos, metais pesados, arsênio, AOX
Alcalização pH>11	Iodetos, selenídeos
Refrigeração a 2ºC–5ºC	Acidez, alcalinidade, NH_4^+, DBO_5, DQO, iodide, condutibilidade, Cr (VI), nitrito. Orto--fosfato, sulfato, fenóis, restos secos, análises biológicas
Congelamento (-20ºC)	DBO_5, DQO, analyses biológicas

Amostras de ar do solo

Por ar do solo entende-se a totalidade dos poros de solo preenchidos com ar na zona não-saturada do subsolo, que não estão em troca e contato significativo com o ar atmosférico. Isto normalmente é considerado a uma profundidade superior a 1 metro abaixo da superfície do terreno. A faixa entre 0 metro e 1 metro abaixo da superfície do terreno pode ser designada como área de transição. Os componentes principais do ar do solo são os gases permanentes nitrogênio e oxigênio, que são provenientes da atmosfera.

Para a constatação dos pontos de amostragem num levantamento técnico devem ser observados e avaliados os seguintes pontos:

- Decurso temporal do dano;
- Condições geológicas (estrutura e tipo do subsolo);
- Utilização antiga e atual do terreno (cabos, munição, tanques, espectro de substâncias nocivas etc.);
- Posição de poços de monitoramento de água subterrânea, quaisquer poços etc. já existentes, com perfis de perfuração;
- Condições da água subterrânea (nível do lençol freático, direção e velocidade do fluxo, e espessura do aquífero).

Disto podem ser derivados:

- Posição ideal (também profundidade) de pontos de amostragem direcionados;

- Número dos parâmetros e métodos de análise;
- Escolha do tipo de amostragem.

- Posição dos pontos de amostragem

A malha de amostragem deve ser escolhida em função da situação. Em todo caso é adequada uma concepção sequencial. A vantagem de amostragens de ar do solo em relação a amostras de sólidos é o fato de que com uma amostra são possíveis informações sobre as substâncias nocivas gasosas num raio de até 10 m e, em alguns casos, até 20 m. Isto depende da formação de vias de gás do subsolo, da aeração e do grau da impermeabilidade da superfície. Em contra partida, as amostras sólidas somente permitem uma informação pontual. As distâncias dos locais de coleta podem variar de alguns metros até 50 metros.

Quando se quer investigar, por exemplo, uma área de propagação de água subterrânea contaminada, devem ser estabelecidos vários pontos de amostragem (distância de, 20 - 50 m) em vários eixos perpendiculares à direção da água subterrânea (distância de cada eixo é50 -200 m). Da mesma forma, deve ser estabelecido, acima da fonte de contaminação, um nível de referência numa área não influenciada, para poder apurar os valores de referência.

De acordo com a idade do caso de dano e de acordo com o tipo e quantidade das substâncias nocivas existentes no subsolo, a área de propagação de substâncias nocivas da água subterrânea pode ter uma extensão de vários quilômetros (por exemplo, em caso de hidrocarbonetos clorados).

- Profundidades dos pontos de amostragem

A profundidade do ponto de amostragem depende muito da situação no local. Se, por exemplo, é feita uma perfuração dentro do terreno de uma fábrica, com superfície impermeabilizada (asfalto ou concreto), basta uma profundidade de amostragem de 0,5 m até 1,0 m, visto que praticamente não há influências de interferência consequentes de fluxo de ar. Em via de regra, contudo, é dada preferência a profundidades de no mínimo, 2 m. Para a investigação de contaminações de água subterrânea a amostra de ar do solo deve ser obtida próximo do lençol freático. Se possível, a profundidade

do ponto de amostragem deve ser mantida constante para toda a série de perfurações, uma vez que as ocorrências de concentração dependem, em parte, da profundidade.

- Métodos de amostragem de ar do solo

O processo de amostragem de ar do solo baseia-se na geração local de uma baixa pressão na zona não-saturada. De acordo com os gradientes depressão ocorrem fluxos de gás no sentido do ponto de amostragem. A baixa pressão é gerada por uma bomba de vácuo. Em todos os métodos deve ser assegurado que a amostra de ar do solo não é alterada através do material usado para mangueira e bomba. Além disso, deve ser prevenida uma deportação de contaminadores de um ponto de amostragem para o outro, através de limpezas suficientemente longas com ar externo. A bomba deve estar instalada atrás da instalação de coleta, para impedir o contato da amostra obtida com a bomba. Em princípio, os métodos da amostragem dividem-se em 3 grupos:

- Método direto

No método direto, o ar do solo é colocado num saco ou ampola de vidro, e analisado no laboratório. a) Coleta de ar do solo ocorre no pé de uma perfuração pequena. Numa sonda de coleta oca é instalada uma seringa impermeável ao gás comumvolumede5 -10 ml, colocada na perfuração, e a ponta da sonda é penetrada no solo. b) Na altura da seringa instalada de forma fixa a sonda é perfurada, de forma que na abertura da seringa entra um fluxo de ar do solo. A amostra de ardo solo coletada pode ser colocada então numa pipeta de Pasteur. c) Cuja extremidade aberta, é selada. Como alternativa, a amostra pode ser transferida para um frasco *Head-space*, sendo que o ar atmosférico existente é deslocado pelo ar do solo.

O objetivo do processo de enriquecimento é aumentar a concentração original no âmbito de um nível mensurável instrumental. O processo mais utilizado e a adsorção de substâncias sólidas (adsorver).O grupo dos adsorventes sólidos pode ser subdividido quanto à composição química em:

- Meios de adsorção inorgânicos (por exemplo, sílica-gel, óxido de alumínio);
- Meios de adsorção em base de carbono (por exemplo, carvão ativado);

- Polímeros porosos e espumas polímeras.

Como vantagens dos métodos de adsorção pode-se mencionar que através do passo de enriquecimento também podem ser detectadas substâncias pouco voláteis. Em comparação ao método direto NEUMAYR, onde são sugados somente 10 ml de ar do solo na pipeta, tem- se aqui um volume de amostra de 20.000 ml. É apurada uma concentração média real de ardo solo, assim, as diferenças aleatórias locais de concentração têm menos influência.

- Tubo reagente de cores (tubinhos de teste)

Os tubos reagentes de cores foram desenvolvidos como tubinhos de teste de curto prazo com indicação direta para a determinação da concentração de local de trabalho. Numa aplicação variada para a análise do ar do solo é impossível excluir desvios de valores de análise em função das condições limite alteradas sob determinadas circunstâncias, como temperatura, umidade do ar e volume de bombeamento.

Via de regra, não é possível uma identificação de substâncias isoladas na utilização de tubinhos de teste. A utilização de tubinhos de teste é possível quando:

- Houver informações preliminares suficientes sobre as possíveis substâncias nocivas;
- A concentração existente de substâncias nocivas é suficiente para uma descoloração do respectivo tubinho e;
- As sensibilidades paralelas interferentes não forem determinantes da medição.

Os tubinhos de teste pertencem aos processos de determinação não cromatográficos. O material de enchimento que se encontra no tubinho de teste não é somente meio de adsorção, mas também reagente. Através da descoloração ocorrente do meio reagente de cor pode-se concluir a presença de determinadas substâncias nocivas, sendo que, de acordo como tipo de tubinho.

- O comprimento da zona de cores, ou;

- A intensidade da zona de cor e sou;
- O tempo, que decorre até o alcance do comprimento de zona dado, representa uma medida para a quantidade.

Como exemplos, são mencionados tubinhos de teste para a determinação de tricloroetano e formaldeído.

Tabela 2.9 – Tubinhos de teste para a determinação de tricloroetano e formaldeído.

Substância	Limite de determinação	Desvio padrão	Sensibilidade por influência paralela
Tricloroetano	50 até 600 ppm	± 10%	Outros hidrocarbonetos clorados voláteis também são indicados, porém, com diferentes sensibilidades; hidrocarboneto combustível leva a uma descoloração da indicação.
Formaldeído	0,5 até 5 ppm 0,2 até 2,5 ppm	±20 até 30%	Estireno, acetato de vinilo, combustível de diesel.

Tabela 2.10 - Parâmetros para medições de ar do solo.

Parâmetros para medições de ar do solo	Limite de determinação (para 20ºC, 1013Pa)	
Benzeno	2 até	60 ppm
Xileno	10 até	400 ppm
Tolueno	5 até	300 ppm
Mercaptan	0,5até	5 ppm
n-octano	10até300/100até	2500ppm
Ligações orgânicas de arsênio	Qualitativo	
Ligações orgânicas de nitro	Qualitativo	
Cianeto	2 até	30 ppm
Tetracloroeteno	0,1até300/10até	500 ppm
Diclorometano	100 até	2000ppm
Tricloroetileno	2até200/50até	500 ppm
Tricloroetano	50 até	600 ppm
Cinilcloreto	1 até	50 ppm
Clorofórmio/triclorometano	2 até	10 ppm
Ácido	5 até	80 ppm
Testedeacidez	Qualitativo	
Amoníaco	5 até	700 ppm

- Poço de medição permanente de ar do solo.

Uma perfuração ou uma sondagem de percussão é ampliada com tubos de filtro (PEHD) e tubos maciços para um poço de amostragem permanente. Como tubo superior, via de regra, é instalada um tubo maciço de 1 m de comprimento na área de superfície do terreno. O comprimento do tubo de filtro varia, de acordo com as condições geológicas, entre um e vários metros.

Os custos deste processo de medição de ar do solo ultrapassam claramente àqueles dos processos anteriormente mencionados, porém, tem a vantagem que a medição não precisa ser realizada imediatamente após a construção do poço. Assim, antes da amostragem, podem ser restabelecidas novamente as condições normais anteriores das condições do solo. Além disso, as medições podem ser repetidas a qualquer momento sem grande dispêndio de custo, e os resultados são comparáveis entre si em função da equivalência das condições de coleta. Ao contrário dos outros processos, a construção destes poços permanentes são possíveis também em subsolos rochosos.

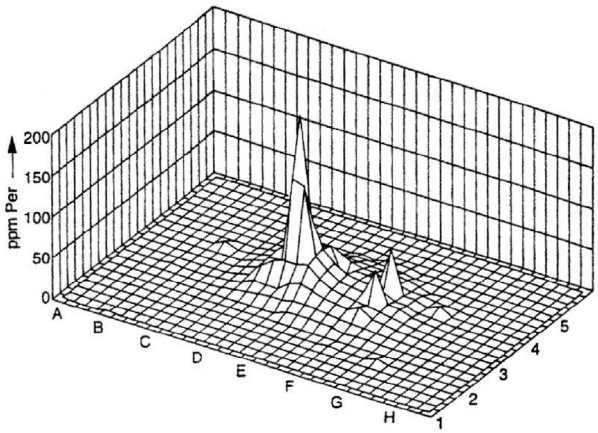
Avaliação da medição de ar do solo

A medição de ar do solo tem uma importância especial em investigações preliminares. É um método econômico, que atualmente é indispensável em investigações de áreas contaminadas. Este método proporciona relativamente rápido e de forma simples auxílios de decisão para a continuidade de ações de análise. Em pouco tempo podem ser apurados pontos-chave de contaminação. Em determinado âmbito, as análises de ar do solo proporcionam uma informação sobre contaminações de águas subterrâneas com substâncias voláteis.

É possível detectar a fonte de contaminação, bem como a área de expansão (ver figura 2.10). Porém, não é possível tirar conclusões do nível efetivo de concentração na água subterrânea a partir do ar do solo medido, uma vez que entre a água subterrânea e a zona não-saturada do subsolo raramente ocorre um equilíbrio completo de concentração.

Portanto, em caso de suspeita, deve-se analisar a amostra de água subterrânea. Mesmo assim, pode-se reduzir a quantidade de pontos de amostragem de água subterrânea com uma análise preliminar objetiva do ar do solo.

Figura 2.10 – Exemplo de uma distribuição de ar do solo de uma área industrial (contaminação com hidrocarbonetos clorados voláteis).



Amostras de água subterrânea

Além das contaminações distribuídas ou difusas de água subterrânea ocorrentes e inclusões de substâncias nocivas do ar, a água subterrânea é prejudicada com gravidade especial no local através das infiltrações pontuais de substâncias nocivas (por exemplo, deposições antigas, vazamentos não-identificados etc.). Assim, através dos chorumes de deposições antigas ou através de contaminações subterrâneas em sítios contaminados a água subterrânea pode alterar consideravelmente a sua composição e os seus teores de substâncias. Através da inclusão de substâncias ocorrem, na maioria das vezes, aumentos de concentração; derivante disto, muitas vezes é constatável um consumo de oxigênio, bem como uma degradação de nitrato e sulfato numa zona de redução jusante de deposições antigas. A alteração do composto de substâncias pode levar a uma profunda interferência dos processos físico-químicos na água subterrânea.

Por causa do difícil acesso da água subterrânea e em função do seu volume relativamente grande e da velocidade de fluxo muitas vezes baixa, as contaminações de águas subterrâneas normalmente são identificadas muito tarde, de forma que o dano, quando descoberto, já é de grande âmbito. Um registro representativo e de valor informativo de contaminações de água subterrânea na sua distribuição física e temporal, em função das inúmeras grandezas de influência na composição da água subterrânea, principalmente numa estrutura heterogênea do subsolo, é uma tarefa exigente.

O objetivo de uma amostragem é obter uma amostra representativa em função das questões para as posteriores análises, para poder tirar uma conclusão sobre a qualidade da água subterrânea. Na análise da água subterrânea é diferenciado entre parâmetros hidrogeológicos e químico-físicos. Aos primeiros pertence a determinação do nível do lençol freático, da profundidade do aquífero e da permeabilidade (teste de bombeamento), bem como a direção e a velocidade do fluxo. A análise físico-química é orientada à determinação da composição da água subterrânea.

Técnica de amostragem

- Amostras por meio de indicador (concha)

Na análise e avaliação de amostras obtidas por conchas deve ser ponderado que as amostras de água assim obtidas não provêm da água subterrânea, mas do conteúdo dos poços.

Portanto, os valores de análise não refletem as relações no corpo da água subterrânea, porém, somente aquelas do conteúdo do próprio poço. Assim, eles somente são vistos como pontos de partida grosseiros para o meio químico da água subterrânea e somente podem ser transferidos condicionalmente à água subterrânea.

- Amostras por meio de bombeamento

A amostragem, via de regra, é realizada com bombas submersas ou de sucção. As bombas de sucção, contudo, somente podem ser utilizadas até aproximadamente 8-10 metros abaixo da superfície do terreno.As bombas submersas, por sua vez, podem ser utilizadas em qualquer profundidade.

Antes da coleta da amostra de água o conteúdo do PMAS deve ser substituído várias vezes (2 - 3 vezes), para que esteja assegurado que a amostra provém do corpo da água subterrânea. Mesmo após várias trocas do conteúdo do PMAS, a coleta da água somente pode ocorrer quando os parâmetros valor do pH, condutibilidade e temperatura da água, apresentarem uma constância e quando não são mais constatáveis alterações da turvação, da cor ou do cheiro. Os parâmetros mencionados devem ser constantemente observados durante da coleta.

- Medição do nível piezométrico

Para a determinação de valores característicos hidrogeológicos deve ser medido o nível exato do lençol freático em relação ao nível do mar. A medição é feita através de uma sonda óptica. O princípio de medição é simples. Tão logo o eletrodo da sonda ótica toca a superfície da água, acende uma lâmpada no carretel de cabos.

No cabo, que serve simultaneamente de escala de medição, deve ser lida a profundidade. O ponto de medição sempre é a borda superior do poço. O protocolo a seguir contém os dados mais importantes e seve como exemplo:

Tabela 2.11 – Protocolo de amostragem.

Protocolo de amostragem				
Nome do laboratório: **Endereço e telefone:**				
Denominação do ponto de medição: Amostra Laboratorial nº:				
Ponto de medição no: Data: Hora:				
Nível do poço (tampa)_____m acima do NMM Nível da água ____m (em relação à tampa)				
Nível da tampa____acima da superfície do terreno Nível da água__m (em relação o terreno)				
Tipo de amostragem: 1. por conchas 2. sucção 3. bombeamento Material dos tubos: 1. PVC 2. teflon 3.açoinox				
Fluxo no bombeamento:_____l/min Fluxo durante amostragem:_____l/min				
Duração do bombeamento:_____min. Quantidade de amostras:_____l.				
Quantidade de bombeada:_____l.				
Nível da água subterrânea abaixo da tampa (depois da amostragem):_____m.				
Teste organoléptico:	**I**	**II**	**III**	
em				M abaixo do nível
Cor				0 = incolor, 1 = branco, 2 = cinza, 7 = amarelo, 8 = marrom
Turbidez				0 = nenhuma, 1 = fraca, 2 = forte
Odor				00 = inodoro, 01 = aromático, 02 = podre H_2S), 03 = odor de esgoto (NH_3), 04 = cloro, 05 = óleo mineral, 06 = químico
Emissões gasosas				1 = sim, 2 = não
Medições:	**I**	**II**	**III**	
Temperatura do ar				ºC
Temperatura da água (na corrente)				ºc
Condutibilidade elétrica				μS/cm

Oxigênio				Mg/l
Valor do pH				-
Potencial redox				mV
Parâmetros a serem determinados:	[ ] óleo mineral [ ] BTEX [ ] hidrocarbonetos clorados [ ] outros			
Observações: Indicador:				

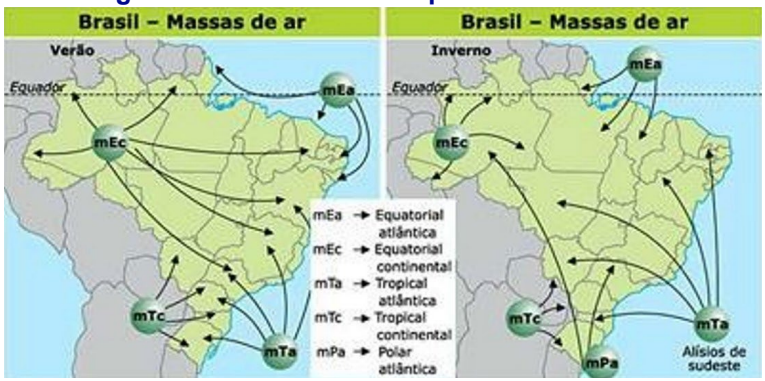
Climatologia

A experiência tem-nos mostrado que nenhum fenômeno da natureza pode ser compreendido, quando encarado isoladamente, fora dos demais circundantes. Qualquer acontecimento natural pode ser convertido num contra-senso quando analisado fora das condições que o rodeiam.

Um sistema vegetacional, por exemplo, não pode ser justificado nem bem compreendido se considerado isolado do seu meio atmosférico, isto é, do clima que o domina. O mesmo ocorre com este último que não pode ser explicado sem o conhecimento do seu mais importante fator - as massas de ar. Por isso o estudo das mesmas constitui o fundamento da moderna climatologia.

Todas as massas de ar responsáveis pelas condições climáticas na América do Sul atuam, no Brasil, direta ou indiretamente, a saber: *Equatorial-atlântica (mEa), Equatorial continental (mEc), Equatorial pacífica (mEp), Equatorial norte (mEn), Tropical atlântica (mTa).Tropical continental (mTc), Tropical pacífica (mTp), Antártica (mA), Polar atlântica (mPa), Polar pacífica (mPp), Superior (mS).* Figura 2.11.

Figura 2.11 - Massas de ar que atuam no Brasil.



Regiões de origem e propriedades das massas de ar

- Massas Equatoriais: Quatro são as fontes de origem, três marítimas e uma continental. Zona dos alísios de sudeste do anticiclone do Atlântico Sul, fonte da massa Equatorial Atlântica (Ea); Zona dos alísios de SE do anticiclone do atlântico Sul, fonte da massa Equatorial pacifica (Ep); Zona dos alísios de NE do anticiclone do Atlântico Norte (dos Açores), fonte da massa Equatorial norte (Em).

Essas três fontes são separadas entre si pelo continente e pelas calmas equatoriais. Todas três possuem subsidência e consequentemente uma inversão térmica que dificulta a mistura assegurando-lhe estabilidade.

Zona aquecida e caracterizada pela presença de florestas e savanas onde dominam as calmarias do regime depressionário continental, fonte da massa Equatorial continental (Ec).

mEc- essa massa se forma sobre o continente aquecido onde dominam as calmas e ventos fracos do regime depressionário, sobretudo no verão. Nesta época, o continente é um centro quente para o qual afluem de norte e leste os ventos oceânicos oriundos na massa em mais fria, vindo constituir, em terra, a massa Ec.

Na depressão térmica produz-se acentuada ascensão, que, dada a falta de subsidência, empresta-lhe um caráter de instabilidade convectiva. Isto permite que a umidade específica se distribua mais uniformemente com a altura. Por se tratar da massa constituída de ventos oceânicos, e sujeita a

frequente condensação, a umidade relativa é elevada, sendo característica a formação de grandes cúmulos-nimbos e precipitação abundante.

mEa - Constituída pelos alísios de SE do Atlântico, compõe-se de duas correntes, uma inferior fresca e carregada de umidade oriunda da evaporação do oceano, e outra superior quente e seca, de direção idêntica, mas separadas por uma inversão de temperatura. A qual não permite o fluxo vertical do vapor, assim barrado, assegurando bom tempo. Entretanto, em suas bordas, no *doldrum* ou no litoral do Brasil, a descontinuidade térmica se eleva e enfraquece bruscamente, permitindo a ascensão conjunta de ambas as camadas dos alísios. Desse modo a massa torna-se aí instável, causando as fortes chuvas equatoriais e as da costa leste do continente, estas agravadas pela orografia.

Massas Tropicais - Zona de ventos variáveis e divergentes das calmarias subtropicais, ou seja, dos anticiclones semifixos do Atlântico e do Pacífico. Limitam ao sul com as massas polares, e se estendem ao norte até a zona dos alísios de SE. Essas massas de divergência anticiclônica possuem subsidência superior, a qual favorece a mistura lateral e impede a vertical, dando-lhe um caráter de homogeneidade. As massas Tropical Atlântica e Tropical continental, que nos interessam diretamente.

mTa - Forma-se na região marítima quente do Atlântico Sul, recebendo por isso muito calor e umidade na superfície. O movimento do ar nessa região é determinado pelo anticiclone subtropical, bastante persistente. O ar é muito uniforme na superfície, com muita umidade e calor, porém sua uniformidade não se estende a grandes alturas, porque na parte leste dessa alta subtropical há um persistente movimento de subsidência a uns 500 a 1.000 metros acima do mar. A umidade absorvida do oceano se limita à camada superficial. Na parte oeste das altas subtropicais há um ligeiro movimento ascendente com grande mobilidade vertical do ar que eleva a subsidência para acima de 1.500 metros. Como consequência, a umidade absorvida do oceano penetra até grandes alturas tornando o setor ocidental da massa tropical marítima mais sujeita a instabilidade que o setor oriental. Além disso, devido à presença da corrente marítima (quente), a massa sofre grande aquecimento na costa da América do Sul, sobretudo no verão, quando é maior a temperatura daquela corrente, tornando-se por isso instável. A diferença entre a estrutura da massa de ar nas partes leste e oeste da alta subtropical pode ser constatada

comparando a precipitação no oeste da África com a do leste da Américado Sul. A inversão superior que é mais alta a oeste, eleva-se pouco a pouco, desaparecendo a sudoeste ao se aproximar da frente polar. Isto possibilita a mistura por convecção da umidade específica que se achava concentrada abaixo da inversão, realizando a instabilidade com a ascensão frontal nas latitudes subtropicais.

mTc - Essa massa adquire maior importância durante o verão, ou melhor, dos fins da primavera ao inicio do outono. Sua região de origem é a estreita zona baixa, quente e árida, a leste dos Andes e ao sul do Trópico. É oriunda da frontólise na Frente Polar Pacífica, cujos ciclones se movem para sudeste ocluindo depois de transpor os Andes, onde sofrem efeito de dissecação adiabática. Esse fato, ligado à grande insolação do solstício de verão, deve contribuir para a elevada temperatura e secura da massa. A depressão térmica do Chaco se constitui assim em fonte da *mTc*. Esta é constituída por uma circulação ciclônica na superfície, de forte convergência. Entretanto, sua baixa umidade aliada à forte subsidência da Alta superior dificulta a formação de nuvens de convecção e trovoadas, sendo, portanto, responsável por tempo quente e seco.

Massa Antártica - Sua fonte é a região polar de superfície gelada, constituída pelo continente antártico e pela banquiza fixa. Seu limite coincide aproximadamente com a isoterma de 0o na superfície do mar. Aí se instala um anticiclone permanente, cuja inversão superior é muito baixa, assegurando a essa massa notável estabilidade. Quando a massa quente superior emite correntes de ar para baixo, este possuindo velocidade muito fraca permanece durante intervalos de longo tempo em contacto com a superfície subjacente gelada, e a adaptação entre o ar e essa superfície é mais ou menos completa. Com essas características o ar distribuído pela divergência anticiclônica, em todas as direções, mas sempre com desvio para oeste.

Massas Polares - Originam-se na zona sub-antártica ocupada pelo pack e outros gelos flutuantes levados pelas correntes antárticas. Trata-se de uma zona de transição entre o ar polar e o tropical. Dessa zona partem os anticiclones subpolares que periodicamente invadem o continente sulamericano, com ventos de SW a W. Estas massas quase não possuem subsidência, o que permite a distribuição, em altitude, do valor e umidade colhidos na superfície quente do mar, aumentados à proporção que a massa

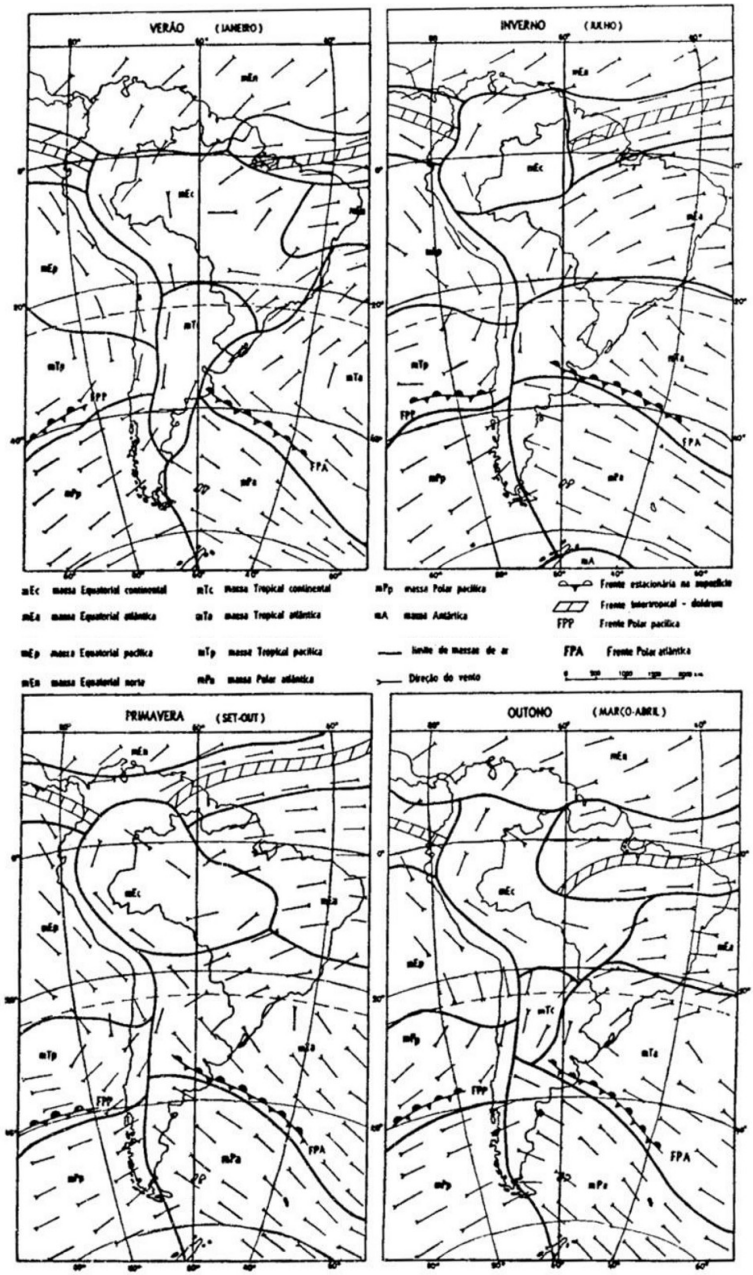
caminha para o trópico. Em decorrência de sua temperatura baixa, chuvas mais ou menos abundantes assinalam sua passagem.

Massas Superiores - São formadas nos níveis elevados dos centros de ação. Formam-se entre 900 a 2.000 metros nos anticiclones polares, contendo ar seco e aquecido pela descida, podendo atingir o solo, sobretudo no verão. Contudo, as mais importantes regiões de origem dessas massas parecem ser as zonas dos alísios, onde constituem as correntes quentes e secas das camadas superiores, ou seja, a subsidência dos anticiclones semifixos dos oceanos. Estendem-se sobre toda área ocupada pelos alísios de SE do Pacífico e do Atlântico sul, e sobre os alísios de NE do Atlântico norte, acima do nível compreendido entre 500 a 2.000 metros. A origem de tais correntes superiores ainda não foi explicada. O certo é que sua existência, nessa ou naquela massa de ar, é um fator importantíssimo para as condições do tempo. Assegura ela bom tempo e, desde que desapareça, a instabilidade se realiza.

Circulação normal – Distribuição isabárica eventos

- *Verão* (janeiro) - Nesta época do ano, em virtude do maior aquecimento do continente em relação ao mar, acham-se enfraquecidos o anticiclone semifixo do Atlântico e o anticiclone da Antártica. A depressão térmica continental (Baixa do Chaco) e a Depressão do Alto Amazonas acham-se aprofundadas. Consequentemente as massas *Ea* e *T*a tangenciam o litoral leste do Brasil com ventos (alísios) de SE e E, ao norte de 10oS e de NE a NW, desta latitude até a de 40oS. Parte destes últimos adquire componentes para o interior em torno à Depressão continental. O anticiclone antártico está muito ao sul (além de 65°), o mesmo sucedendo à faixa de pressionaria circum polar, de onde partem as Frentes Polares, agora ao sul de 40°. Os alísios de NE do anticiclone do Atlântico norte (*mEn*), sob o efeito do grande aquecimento terrestre, são aspirados para o interior do continente, formando a monção do verão do norte do Brasil, esta fortalece a mEc a qual se estende por quase todo o nosso território sem, contudo, alcançar a Região Nordeste, que permanece sob domínio dos alísios de SE e E (*mEa*).

Figura 2.12 – Circulação Normal



- Inverno (julho) - Nesta época não existe a Depressão continental o que permite ao anticiclone do Atlântico, agora com pressão máxima, avançar sobre o continente. O anticiclone frio do Antártico tem suas pressões

aumentadas, enquanto a zona depressionária circumpolar alcança a latitude média de 35°. O anticiclone norte continua a tangenciar o continente, mas desaparece a monção da estação quente. Embora no litoral norte do Brasil seja muito acentuado o vento marítimo do hemisfério norte, sua penetração para o interior torna-se escassa. Consequentemente a mEc acha-se enfraquecida e limitada ao vale do Alto Amazonas que será assim a única zona instável durante todo o ano, ao sul do equador.

- Primavera (outubro) e Outono (abril) - Com exceção da zona equatorial nos oceanos e da costa setentrional do Brasil, a circulação nestas épocas é muito semelhante, e apresenta um aspecto intermediário entre as de janeiro (verão) e julho (inverno). A penetração dos ventos de Leste sobre o Brasil é bem maior que a de janeiro e menor que a de julho, representados, sobretudo, pela mTa, desde o Prata até as latitudes de 15° a 20°. Em latitudes inferiores os ventos de SE e Eda mEa não conseguem penetrar muito para o interior, em virtude da barreira formada pelos ventos de oeste da mEc. Isto indica um domínio notável do anticiclone do Atlântico sobre o continente e uma posição mais setentrional da Baixa da Amazônia (mEc).

Na zona equatorial, em setembro-outubro a faixa de calmas e os alísios de NE do hemisfério norte alcançam sua posição mais setentrional, enquanto que em março – abril eles se encontram na localização mais meridional. Daí se conclui que, nas latitudes mais elevadas o aspecto da circulação apresenta maiores diferenças nos solstícios, enquanto na zona equatorial aquelas ocorrem nos equinócios.

Circulação secundária (Perturbações)

Vimos a distribuição isobárica e a circulação geral nas diversas épocas do ano. O conhecimento destes aspectos, embora fundamental para a compreensão do estado do tempo, não é o único. Periodicamente a circulação geral é perturbada pelo aparecimento de frentes, ciclones e anticiclones m6veis que são, aliás, necessários à manutenção da mesma.

Na linha de choque entre duas massas de temperatura e componentes diferentes forma-se uma superfície de descontinuidade térmica que denominamos Frente. Uma frente ao longo da qual o ar frio substitui o ar quente, chama-se Frente Fria (KF); e aquela ao longo da qual o ar frio é substituído por ar quente, denominamos Frente Quente (WF). Quando o

contraste das massas acarreta uma intensificação das frentes dizemos que estas estão em Frontogênese (FG); quando, ao contrário, elas entram em dissipação, ao fato chamamos de Front6lise (FL).

As frentes no hemisfério sul geralmente se estendem na direção noroeste - sudeste. Ao longo delas formam-se ciclones, que se deslocam segundo a mesma direção, no seio dos quais existem acentuada mudança, do vento, chuva forte, nuvens baixas e escuras, visibilidade reduzida, forte turbulência e possibilidade da formação de granizo e trovoadas. São seguidas por chuvas finas e contínuas, para finalmente, sob o domínio do anticiclone polar, o céu se tornar limpo com declínio acentuado da temperatura.

Próximo ao topo da cúpula de ar frio, o ar quente pode deslizar para baixo, o que além de produzir um aquecimento adiabático, torna a atmosfera mais seca.

Ao longo da WF, a exemplo da KF, o ar quente se desloca para cima seguindo a inclinação da superfície frontal, formando um extenso sistema pré-frontal de nuvens. A velocidade dessas frentes em geral é pouco maior que a metade registrada pelas frentes frias. As frentes quentes não se caracterizam tão bem como as frias, pois a chuva quente aquece e umedece o ar frio através do qual cai, alterando grandemente num tempo relativamente curto as características físicas da massa de ar frio.

- Frente polar

As massas que deixam o continente antártico (anticiclones móveis) penetram nos oceanos onde se aquecem e umedecem rapidamente. Com o desaparecimento da subsidência, elas se tomam instáveis e, com tal estrutura, invadem o continente sul-americano, entre os dois centros de ação, do Pacífico e do Atlântico, seguindo duas trajetórias diferentes condicionadas pela orografia: a primeira, a oeste dos Andes, e a segunda, sob a forma de grandes anticiclones, a leste dessa cordilheira.

Na primeira trajetória, a oeste dos Andes, os ventos frios da massa polar no encontro com os ventos quentes da massa TP constituem uma zona de FG denominada Frente Polar Pacífica. No verão essa trajetória é muito comum, pois como enfraquecimento do anticiclone do Pacífico e o afastamento inicial da FPP do continente americano, o ar polar encontra menor resistência em sua marcha para o norte. Já no inverno, com o anticiclone do Pacífico

avançado para o litoral e a FPP sendo muito mais ativas, as massas frias percorrem de preferência as zonas a leste da cordilheira, depois de transpô-la em sua extremidade meridional, seguindo novo percurso.

Neste, que será a segunda trajetória seguida pelo ar polar, a descontinuidade térmica, oriunda do encontro entre os ventos frios da massa polar com os quentes do sistema tropical, constitui a Frente Polar Atlântica (FPA) que nos interessa diretamente. Condicionado pelo contraste térmico (continente-oceano) e pela orografia, essa frente divide-se em dois ramos que seguem caminhos distintos: o da depressão geográfica continental (Chaco), a oeste do Maciço Brasileiro; e o do oceano Atlântico, a leste deste Maciço. Em ambos os caminhos para o equador – o continental e o oceânico – são notáveis o aquecimento inferior, e o aumento da umidade, sobretudo no verão.

Pelo litoral, isto é, pelo seu ramo marítimo, a FPA se desloca para nordeste com ondulações ciclônicas, sobretudo no mar. A partir de 15°S de latitude aproximadamente, tais frentes, em contato com os alísios de SE, perdem sua nitidez pela incorporação ao anticiclone semifixo do Atlântico.

No inverno, em virtude do forte gradiente térmico equador-pólo, é muito mais vigorosa a circulação secundária, as massas frias atingem mais facilmente os alísios de SE(lat. 10ºS) podendo, por vezes, alcançar latitudes mais baixas (Recife). Na primavera, atingem geralmente o trópico de Capricórnio, São Paulo Rio, podendo cobrir o norte capixaba. No verão, em virtude do forte aquecimento do continente, a energia frontal é geralmente muito fraca e o ramo marítimo da frente torna, via de regra, uma orientação NE- SW sobre o oceano, raramente ultrapassando o trópico.

No outono as condições de FG já são mais favoráveis, e a FPA normalmente ultrapassa aquele paralelo; no entanto, a convergência intertropical (a qual estudaremos posteriormente), nesta época impelida para o hemisfério sul, impede um maior avanço da FPA para as latitudes - baixas.

Pelo interior, isto é, pelo seu ramo continental, o avanço da FPA também varia latitudinalmente conforme a época do ano.

Durante o inverno, quando as condições de FG são mais acentuadas, os avanços tornam-se mais vigorosos, atingindo comumente o norte de Mato Grosso (lat. 8ºS), podendo, não raro, alcançar o Alto Amazonas, provocando,

em casos excepcionais de grande intensidade, a chamada triagem. Esta consiste numa invasão, durante o inverno, de vigoroso anticiclone frio de massa polar, cuja trajetória ultrapassa praticamente o equador. O fenômeno, conforme diz A. Serra, apresenta-se notável, não só pela sua raridade, como também pela extraordinária queda de temperatura que acarreta, muito prejudicial aos moradores habituados ao aquecimento da região. Na primavera suas incursões, embora raras, podem atingir a latitude de 10° em Mato Grosso. No verão, o forte aquecimento da região do Chaco impede geralmente a passagem de ar polar para as latitudes baixas. Durante o outono o comportamento da circulação secundária proveniente do pólo é muito semelhante ao da primavera, como transição entre o quadro dinâmico do verão e inverno.

Necessário se torna dizer que, somente quando há duas passagens frontais sucessivas no sul do Brasil, a FPA consegue ultrapassar o trópico, o que ocorre comumente no inverno e raramente no verão; isto porque, embora sob a influência da frente polar a região do Chaco se tenha resfriado, a intensa radiação nesta época logo se faz sentir restabelecendo a Baixa local, e dificultando assim o suprimento do ar polar no Brasil.

Enquanto a FPA é impedida de seguir o caminho da depressão geográfica do Chaco, seu ramo marítimo prossegue no percurso para o norte até o paralelo de 22° aproximadamente. Aí estaciona em média um a dois dias para em seguida sofrer FL e recuar como WF, provocando chuvas persistentes no sudeste d Brasil, até desaparecer no oceano. Enquanto isso, o anticiclone do Atlântico volta a dominar a costa e caminha para oeste à medida que a Baixa do Chaco se restabelece, retomando toda circulação ao seu quadro natural.

Antes, contudo, da circulação se ter normalizado, o ar frio, que estivera estacionando no trópico, é injetado no centro de ação constituindo um reforço do alísio. Este, renovado, avança para a costa do Nordeste sob a forma de Frentes Tropicais, produzindo as perturbações cognominadas ondas de leste.

Enquanto isso acontece no litoral, na zona interior só indiretamente a FPA acarreta resfriamento. Nesta região o aquecimento continental eleva o ar polar, sendo este transportado pelas correntes de SW da Alta superior (massas superiores) para o norte. Isto renova a instabilidade da mEc, cujas trovoadas são mais devidas ao ar frio superior que ao próprio aquecimento superficial, que é contudo indispensável.

Ao lado das ondulações e mobilidade de FPA devemos ainda considerar seu desdobramento em frentes complementares. Quando a FPA, após ter avançado no sul do Brasil vem a estacionar ou recuar como WF, forma-se uma descontinuidade no trópico, denominada *Frente Polar Reflexa* (FPR). Esta traduz a separação entre o ar polar já modificado (massa Polar Velha) pela mistura com o ar tropical, e o ar tropical marítimo. Esta frente induzida mantém-se sempre, mais ligada ao litoral do que ao interior. Sendo um reflexo da frente principal, sua existência acusa marcado contraste com as condições daquela. Quando a frente principal (EPA) entra em FG, a frente complementar (FPR) sofre FL, recua em sua direção ou mesmo se dissolve. Quando, ao contrário, a FPA está em FL, a FPR entra em FG.

Uma vez constituída a FPR, ela progride para o norte, no máximo 15 a 20 quilômetros, sempre que nova FG ocorre no Prata, com FPR localizada nesta região.

Na FPR as precipitações se devem mais à convergência e divergência que propriamente à ascensão frontal.

Quando a FPA avança sob a forma de KF intensa, alcançando o Rio Grande do Sul, a FRP desaparece, acarretando forte limpeza pré-frontal no trópico.

- Convergência intertropical (CIT)

Outra região frontogenética é a zona equatorial. Aí, da convergência dos alísios dos dois hemisférios resulta uma descontinuidade térmica denominada *Convergência Intertropical* (CIT). A ascensão conjunta do ar na CIT produz uma faixa de calmas denominadas *doldrum*, zona de aguaceiros e trovoadas.

A posição dessa convergência varia com o movimento geral do Sol na eclítica. Em virtude da sua grande área continental o hemisfério Norte é mais quente, em média, que o Sul. Por esse motivo, a CIT se encontra na maior parte do ano sobre o primeiro. Em julho o resfriamento do hemisfério Austral mantém a CIT cerca de 10ºN. Em janeiro o resfriamento do hemisfério Boreal consegue deslocá-la para o Austral, mas a massa de ar deste último, pouco aquecida mesmo no verão, detém a CIT pouco abaixo do equador. Suas posições extremas se dão no fim do verão e no inverno, quando é maior a diferença de temperatura entre os hemisférios (março-abril para o hemisfério Sul e setembro-outubro para o Norte).

A orientação da CIT não é também sempre a mesma. Esta depende da posição dos anticiclones. Na maior parte do ano ela mantém orientação zonal (E-W). Entretanto, de janeiro a abril, em virtude do traçado dos continentes, o anticiclone do Atlântico Sul fica muito a leste do núcleo dos Açores o que força a CIT a um movimento de rotação que a orienta no sentido NE-SW. Esta última posição é a responsável pelos pequenos totais pluviométricos do Sertão do Nordeste, justamente na época da sua estação chuvosa (fim do verão e princípio do outono).

- Troughs ou linhas de instabilidades tropicais (IT)

Outros fenômenos que merecem apreciação na circulação secundária são as chamadas linhas de Instabilidades Tropicais. Nestas, o ar em convergência pode acarretar chuvas caso o ar seja convectivamente instável. Tais fenômenos são comuns no Brasil, separando no litoral, dorsais da massa Tropical, e no interior, da massa Equatorial continental. Sua origem está ligada principalmente ao movimento ondulatório que se verifica na FG da FPA, onde a sucção do ar quente do quadrante norte, em contacto com o ar frio polar, dá origem a ciclones a partir dos quais surgem instabilidades tropicais praticamente normais à KF.

As ITs se propagam precedendo a KF, por vezes, 1.000 quilômetros, anunciando sua chegada com a formação de altos cúmulos e cirrus, que se deslocam em correlação à KF.Os avanços da FPA para norte impelem as ITs para leste, voltando para oeste assim que a FPA estaciona no trópico, dissolvendo ou recuando como WF. Caso as ITs estejam diretamente ligadas à FPR, seus deslocamentos se efetuam para leste e posteriormente para sul, quando aquela é dissolvida por nova FG na FPA.

Dentre as Its devemos destacar aquelas que se formam no setor oriental do Brasil. A primeira divide, em altitude, o centro de ação do Atlântico, com orientação N-S ao longo dos meridianos de 45° a 40°, sendo mais frequente no verão e raro no inverno, geralmente limitado ao norte pelo paralelo de 15° aproximadamente.

Quando a FPA inicia o seu avanço para o trópico sob a forma de KF, surge uma IT estendida N-S a 6 quilômetros de altitude, e caminha para leste, mergulhando no oceano à medida que avança a KF, antecipando-se à mesma pelo menos 24 horas. Com o recuo da KF esta IT se desloca para

oeste, podendo provocar chuvas no litoral leste e sudeste, que são as zonas mais atingidas pelos efeitos de tais fenômenos. A segunda IT é também de caráter semipermanente e sua faixa de ação é o litoral oriental do Nordeste, cuja descrição será feita simultaneamente com as chamadas ondas de leste.

- Ondas de leste (EW)

Vimos que a massa Ea possui duas camadas: a inferior, fresca e úmida, e a superior, quente e seca, separadas por uma inversão de temperatura que assegura estabilidade. Vimos também que no litoral do Nordeste esta inversão desaparece, dando lugar a uma IT que costuma aí dividir o centro de ação do Atlântico em duas dorsais - a de leste e a de oeste.

Na IT a convergência do ar acarreta instabilidade, mas nem sempre chuvas, em virtude da elevada temperatura. Estando a FPR localizada no Estado do Rio, já no litoral do Nordeste a IT produz uma EW. Tal formação é mais ou menos fixa e persiste cerca de dois dias na costa, com ventos de SE, céu encoberto e chuvas contínuas, que não ultrapassam a Borborema, ficando o interior sob a divergência da dorsal de oeste com nebulosidade 6-8 de estratos-cúmulos.

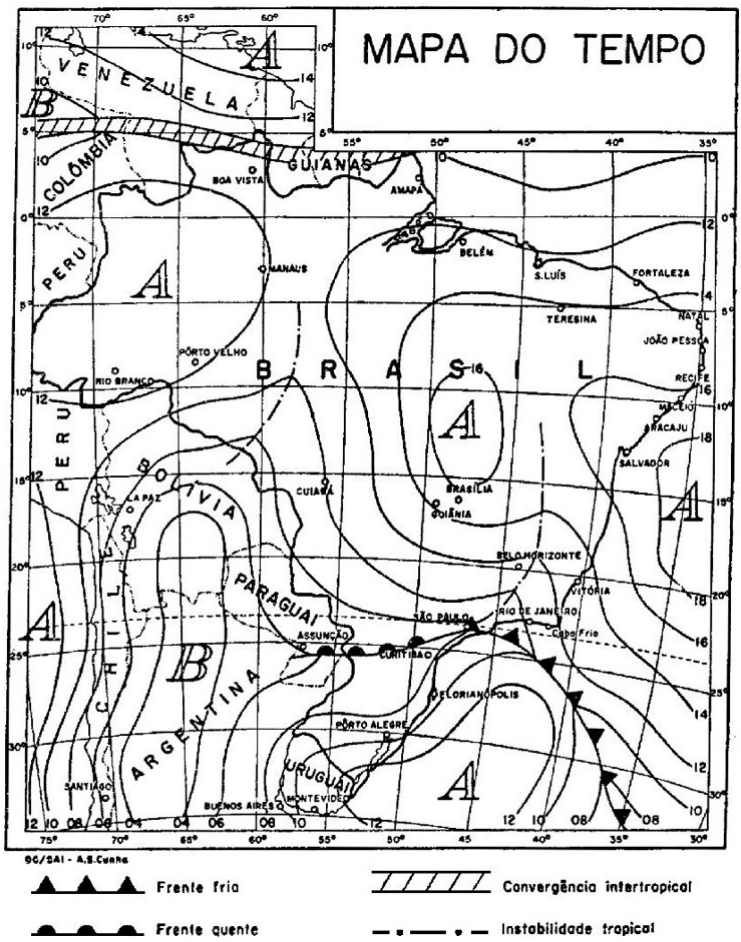
Assim que uma nova FPA chega a São Paulo a EW se dissolve, os ventos voltam à direção E-NE (circulação normal), e a temperatura cai. O estacionamento da KF no trópico e a consequente formação da FPR provoca novas EW. Se a própria KF avançar até a Bahia acarreta aquecimento na costa do Nordeste, o que resulta em frontólise da EW.

A passagem da KF até o Rio Grande do Sul (principalmente com estacionamento) provoca forte instabilidade e chuvas de IT no litoral do Nordeste, porém as típicas EW ocorrem quando há formação de FPR no Estado do Rio. Como a KF raramente alcança o trópico no verão, mais comumente atingindo-o no inverno, as ondas de leste são mais frequentes nesta última estação. Se a KF avança pelo interior até Mato Grosso as EW se deslocam para leste, acompanhando o recuo do anticiclone para o oceano. As análises das massas de ar devem ser compreendidas no seu sentido mais amplo, abrangendo ainda as Frentes, os ciclones e anticiclones móveis, e demais fenômenos dinâmicos, ou seja, o estudo da circulação atmosférica.

Nas figuras pretendemos dar exemplos de algumas situações de tempo no Brasil que são representativos das frequências observadas de alguns elementos para os quatro meses padrão.

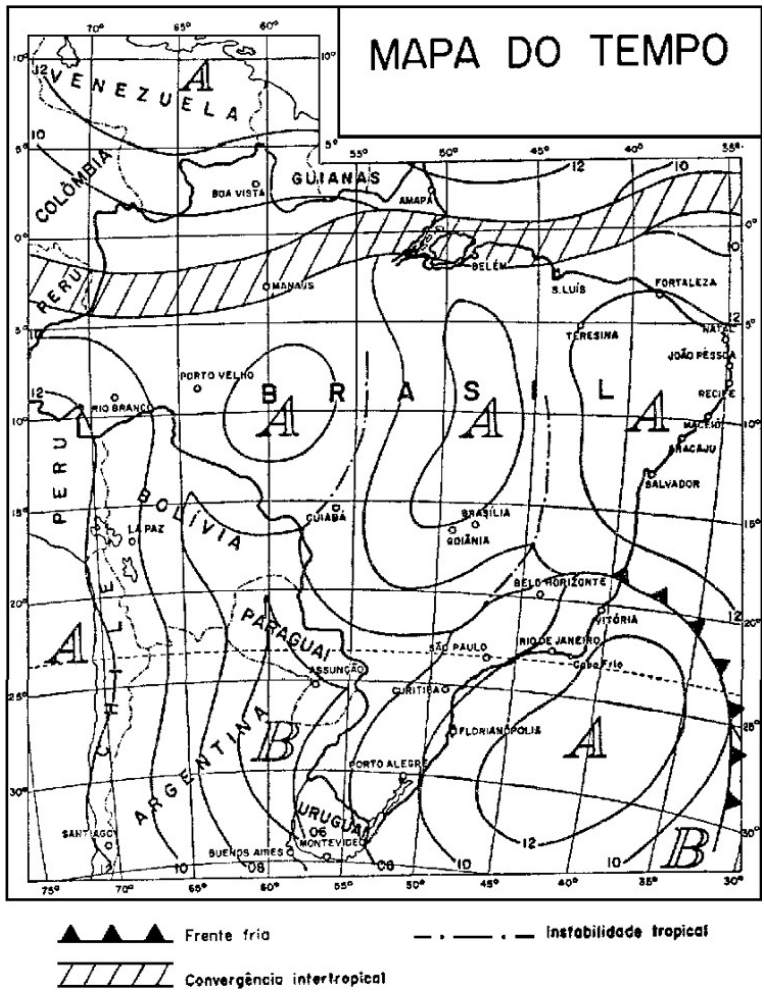
Verão - A Frente Fria após avançar até o trópico tem sua atividade declinada e entra em dissolução. Inicialmente no interior, impedida pela Baixa do Chaco, onde seu ramo continental recua como Frente Quente, mantendo-se a instabilidade nos Estados do Sul. Enquanto isso, no interior surgem linhas de Instabilidades Tropicais e trovoadas esparsas nas áreas por elas atingidas. A CIT permanece no hemisfério setentrional distante do litoral norte (figura 2.13). Nesta época, dificilmente a Frente Fria consegue ultrapassar o trópico e alcançar o litoral baiano. Entretanto, mesmo quando isso acontece normalmente seu ramo continental não consegue alcançar latitudes baixas. Este, após recuar como Frente Quente, é absorvido pela Baixa do Chaco, muito intensa nessa estação. Enquanto isso, IT induzidas na mEc, e entre esta e a mTa, acarretam instabilidades com trovoadas e chuvas esparsas.

Figura 2.13



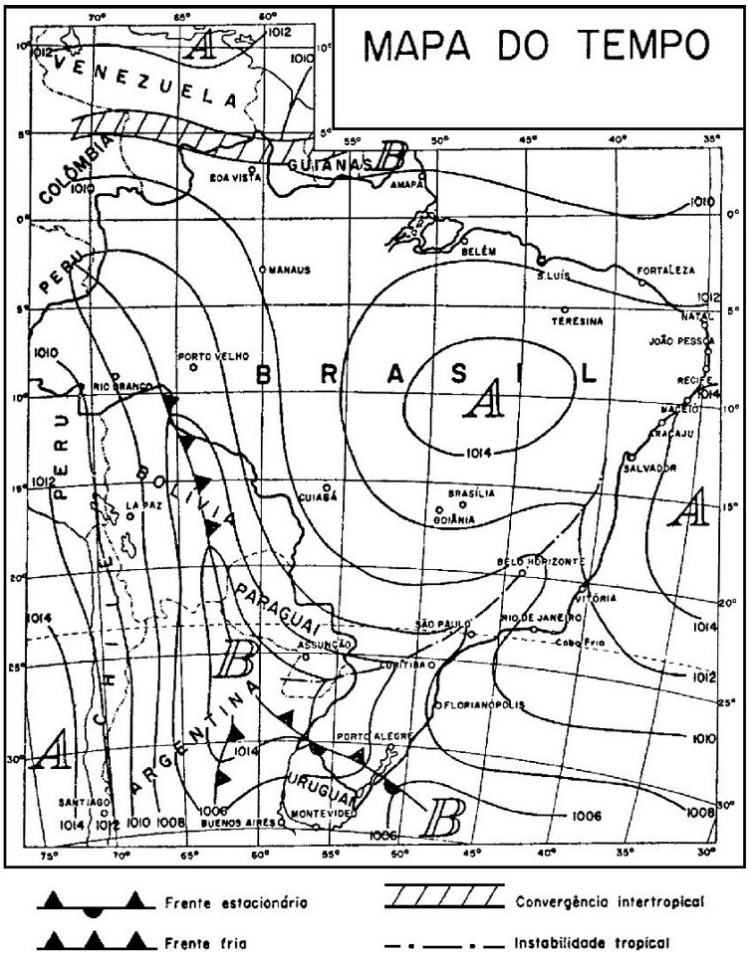
O notável avanço da Frente Fria, mantendo orientação E-W, provoca a descida da CIT até o litoral Norte e Amazônia com chuvas ao longo da massa.

Figura 2.14



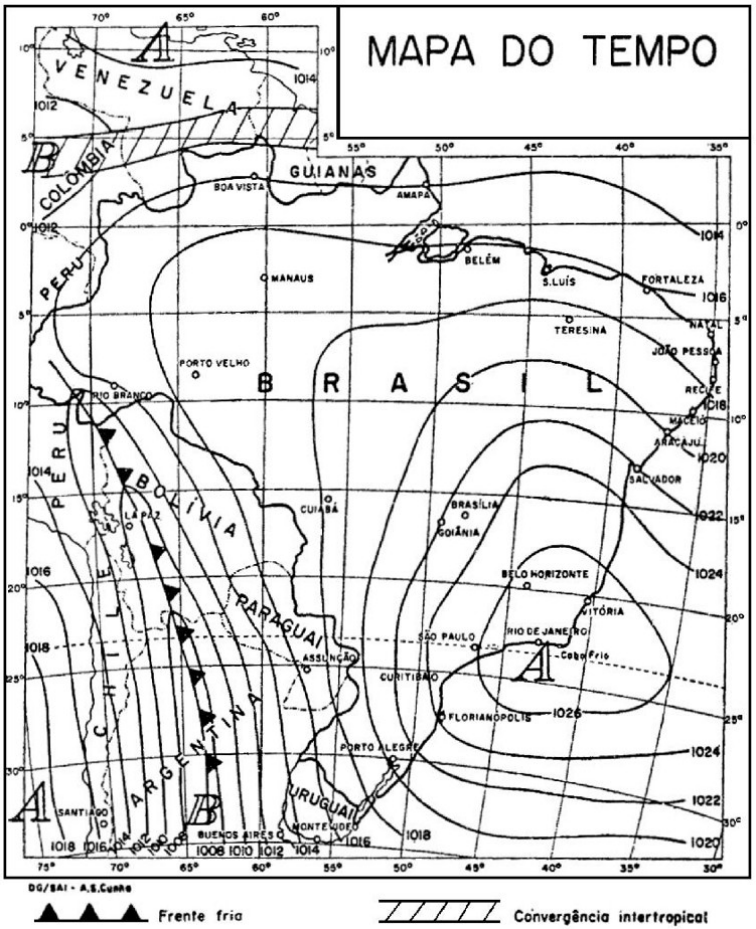
Se a frente fria não tiver muita energia e ficar estacionada no Rio Grande do Sul, a partir dela formam-se IT como mostra a figura 2.15 quando um destes fenômenos menos se estende de Assunção a Salvador, dividindo a massa Tropical em dois núcleos, tendendo a alcançar o litoral do nordeste.

Figura 2.15



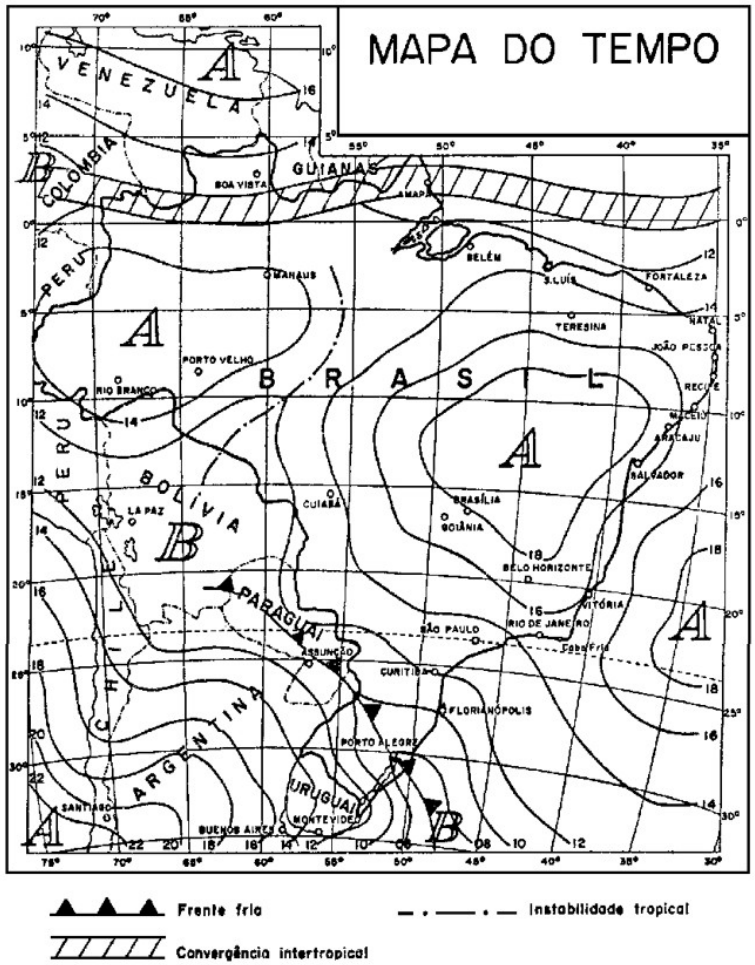
Assim, enquanto nas convergências polar e da IT ocorrem chuvas, no interior, sob massa Tropical o tempo permanece seco e a CIT não desce para o hemisfério Meridional.

Figura 2.16



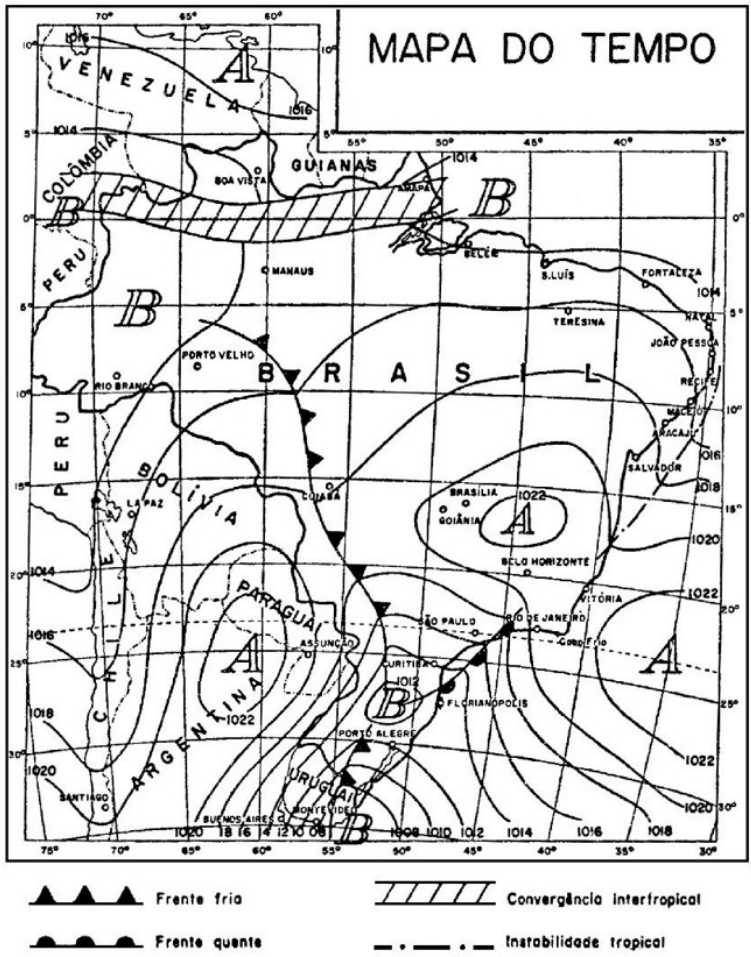
Inverno – Com a Frente Fria distante, o anticiclone do Atlântico Sul (formador das massas Ta e Ea) domina quase todo o país, mantendo o tempo bom com nevoeiros pela manha, enquanto a CIT mantém-se no hemisfério Norte. Mas logo que a frente fria alcança o Rio Grande do Sul o anticiclone do Atlântico começa a ser dividido, para finalmente fragmentar-se no litoral do nordeste onde surge uma IT assim que forma um ciclone no Rio Grande do Sul.

Figura 2.17



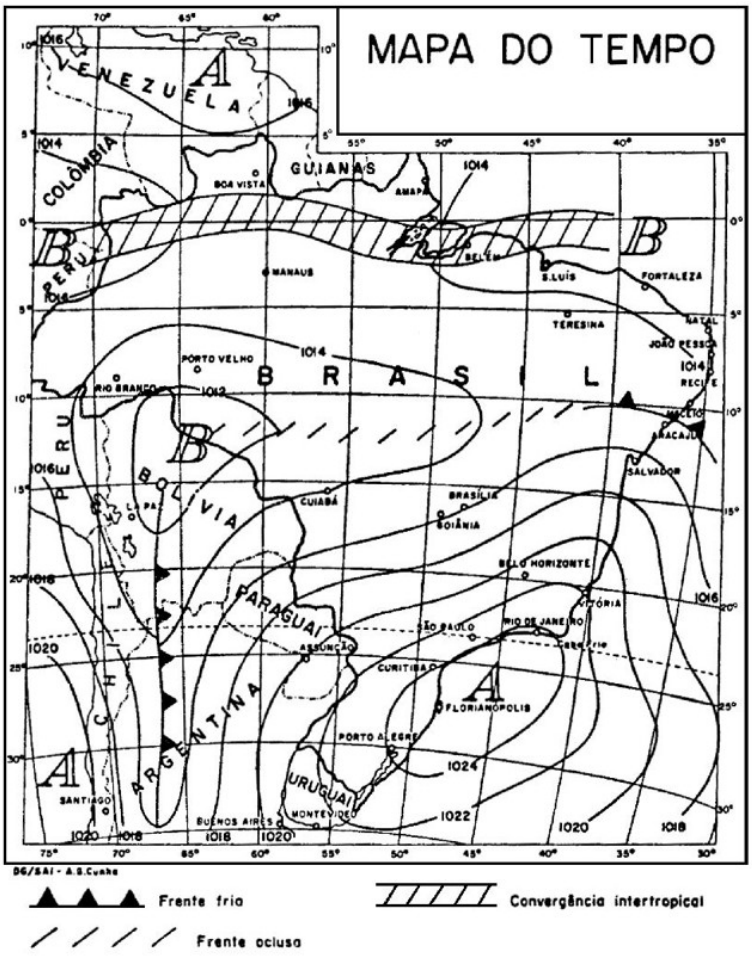
Nesta época a Baixa do Chaco acha-se bastante enfraquecida e frequentemente absorvida pela massa Polar, cujo anticiclone, por vezes, leva a frente fria a atingir o litoral do nordeste para logo a seguir entrar em oclusão, quando a CIT, que se achava no hemisfério norte, muito afastada, desce à costa norte, o que raramente ocorre no inverno.

Figura 2.18



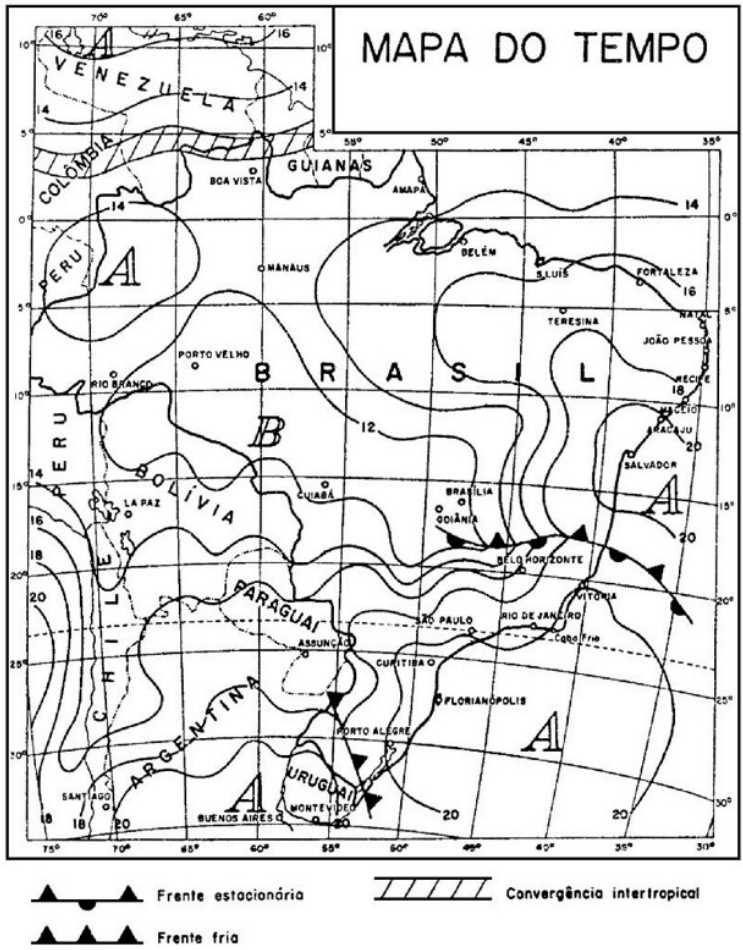
Primavera e Outono – Na primavera, mesmo quando a frente fria alcança o Estado da Bahia, não é suficiente para trazer a CIT ao litoral norte, isto porque nesta época a referida frente se acha em sua posição mais setentrional.

Figura 2.19



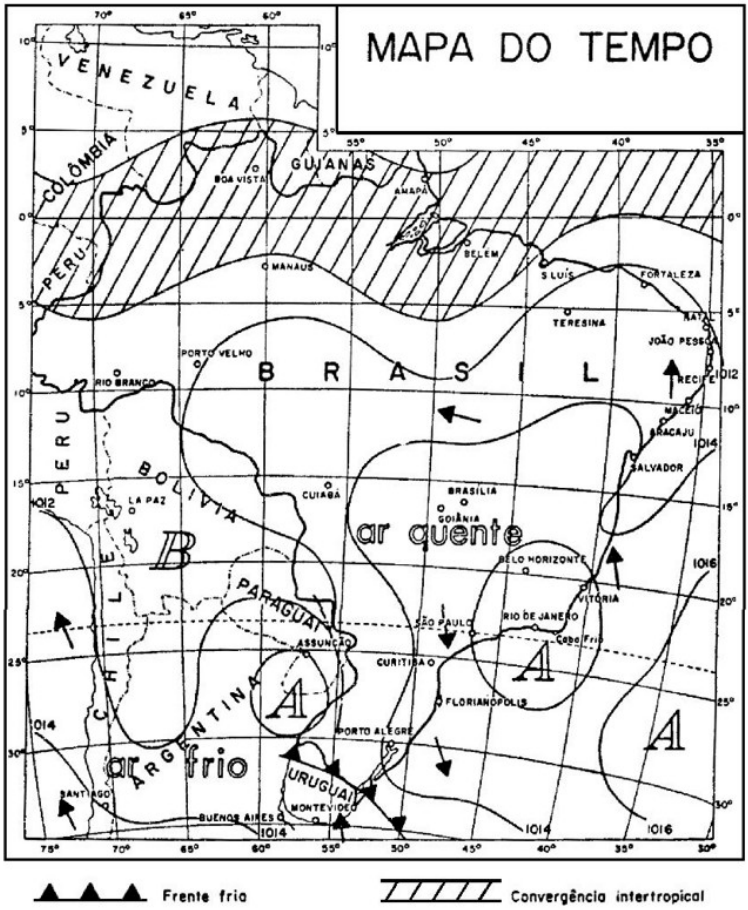
Enquanto que, no outono, o estacionamento da frente Fria no Rio Grande do Sul é o suficiente para atrair a CIT para o litoral norte, uma vez que nessa época sua posição media é a mais meridional.

Figura 2.20



Finalmente, com base nas observações dos fatos dinâmicos podemos fazer uma repartição do ano em estações, que podem dar resultados que diferem de uma repartição baseada apenas em considerações de ordem física; ajudam-nos a explicar muitos fenômenos climáticos que são inexplicáveis sem uma analise da circulação. Por exemplo: a existência de estação seca relativamente curta, no nordeste do Brasil, na encosta leste da Borborema, enquanto no sertão a estação seca é muito longa; a existência de estação seca curta ou muito curta no litoral oriental do Brasil, enquanto o planalto experimenta um período de seca prolongada; o fato de no Brasil entre os paralelos de 5º a 16º, principalmente, o clima após ser mais úmido no litoral, torna-se semi-árido no planalto, para novamente registrar-se úmido na região mais interiorizada a partir do meridiano de 50º aproximadamente.

Figura 2.21



O relevo, a latitude e a continentalidade por si só não explicam. As respostas só podem ser encontradas após o estudo dos fenômenos dinâmicos: massa de ar, anticiclone, frentes, ciclones, instabilidades tropicais, etc., cuja atuação, não apenas é maior ou menor para as diversas regiões, como também sofre variação de intensidade no decorrer do ano em épocas diferentes para cada fenômeno. O relevo, a latitude e a continentalidade são fatores geográficos que complementam o fator mais importante – a circulação atmosférica.

Previsão das secas

- Circulação Normal

Ao longo de uma linha, aproximadamente paralela ao equador, as massas de ar dos dois hemisférios se contrapõem constituindo a FIT (Frente Intertropical). A ascensão conjunta do ar na FIT produz uma faixa de calmas denominada *doldrum*, zona de aguaceiros e trovoadas.

Condicionada pelo movimento geral do Sol na eclítica, a posição dessa frente varia com as estações do ano. Possuindo o hemisfério Norte maior área continental, ele é em média mais quente que o hemisfério Sul. Por isso a grande massa de ar frio deste último conserva a FIT, em média, acima do equador. No verão norte a referida frentes e encontra cerca de 10ºN, atingindo sua posição extrema em setembro, quando o pólo Antártico está mais frio (figura 5.22). No verão sul ela se encontra mais próxima do equador, para alcançar sua posição extrema meridional em março, devido agora ao intenso resfriamento do pólo Ártico.

Figura 2.22 – Posição das massas de ar durante a circulação normal em setembro.

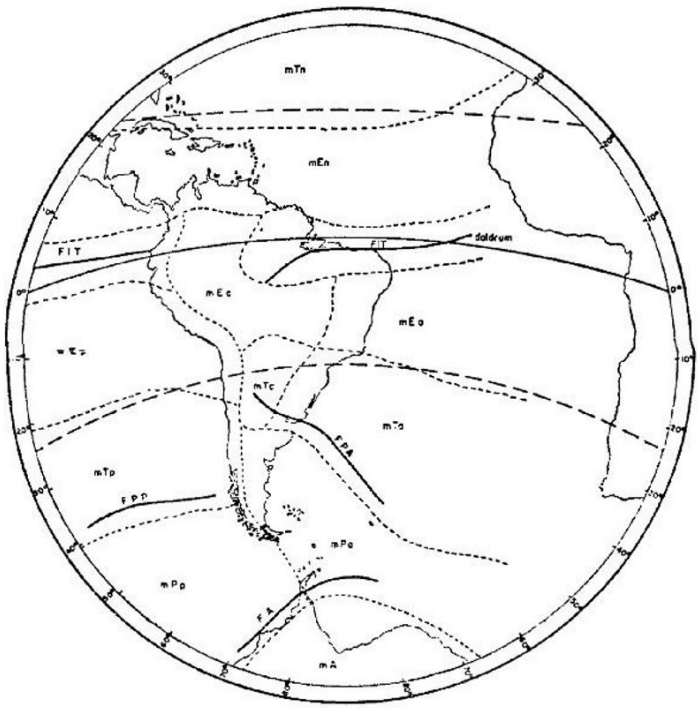
O centro de ação do Atlântico, responsável pelo tempo bom no Sul, alcança sua máxima pressão no inverno (julho) e sua mínima no verão

(janeiro).Sendo assim, a estação chuvosa nordestina ocorrerá de janeiro a abril, durante o movimento extremo para o sul da FIT, ficando secos os meses restantes, sob o domínio do centro de ação do Atlântico, representado aí pela MEA (Massa Equatorial Atlântica).

Esta massa de ar compõe-se de duas correntes: inferior e superior, caminhando ambas na mesma direção. A inferior, bastante fresca por se tratar de ar polar velho, encontra- se carregada de umidade, oriunda da evaporação do oceano ao contacto do forte vento superficial. A corrente superior se apresenta pelo contrário muito quente e seca em virtude da forte inversão de temperatura que a separa da superficial, não permitindo que ambas se misturem; ficando o vapor concentrado na corrente superficial, com uma temperatura tanto mais elevada quanto menor a altitude.

Ao atingirem as duas correntes suas bordas extremas, no *doldrum* ou no litoral do Brasil, a descontinuidade térmica que se vinha elevando e enfraquecendo, cessa rapidamente, permitindo que se dê uma ascensão violenta das duas camadas do alísio. A primeira, por estar quase saturada, resfria-se segundo o gradiente adiabático úmido, enquanto a superior segue o adiabático seco. Este fenômeno acarreta queda de temperatura em altitude e forte instabilidade que produz chuvas contínuas no litoral. Isto ocorre principalmente no inverno, quando o alísio é mais frequentemente resfriado pela sua mistura com o ar polar marítimo, ficando o interior seco, com exceção apenas das serras.

Figura 2.23 – Posição das massas de ar durante a circulação normal em março.



- Circulação secundária

Durante a estação chuvosa do interior do Nordeste (inverno) não ocorrem chuvas diariamente: estas são interrompidas por períodos de estiagem, tudo subordinado às oscilações da FIT, que por sua vez depende das oscilações das frentes polares do Atlântico Norte e Sul, que agem de modo semelhante e sincronicamente, bastando-nos apenas descrever o mecanismo da última.

Chama-se FPA (Frente Polar Atlântica) à superfície de descontinuidade térmica que separa os ventos circumpolares de W e SW dos mais quentes provenientes do centro de ação, de direções NE e NW. Esta frente se estende, na América do Sul, desde o Chaco até a ilha Geórgia cortando o litoral no Rio da Prata.

O recrudescimento do anticiclone frio impele a FPA em direção ao equador, penetrando em cunha sob o ar tropical quente. A ascensão deste redunda em nuvens, chuvas fortes e condições de formação de gelo e

trovoadas no período frontal, seguindo – se tempo frio e seco, que muitas vezes precede as intensas ondas de frio, sob a Alta posterior.

Com o avanço da FP A o centro de ação do Atlântico é deslocado para latitudes mais baixas, isto é, recua; e vai sendo reduzido, para posteriormente ser renovado pelo próprio anticiclone polar quando a FPA se dissolve no trópico, sob o aquecimento geral.

Na época que nos interessa verão e outono, mais precisamente de janeiro a março, os avanços da FPA são na maioria das vezes fracos, não chegando a ultrapassar o trópico. A orientação da Serra do Mar - que é a mesma do litoral sul - no sentido SW-NE, dá à frente posição semelhante, não chegando a ultrapassar a referida serra.

Porém, se o anticiclone polar for vigoroso, a FPA conserva uma orientação NW-SE, podendo vencer a Serra do Mar e caminhar rapidamente até a Bahia.

No primeiro caso ocorrem chuvas contínuas no litoral sul; no segundo serão escassas no mesmo litoral.

O primeiro caso caracteriza os anos secos; o segundo ocorre com certa frequência nos anos úmidos.

Veremos a seguir, com alguns pormenores, o mecanismo da circulação secundária em ambos os casos, entre as latitudes de 15° a 0°.

Primeiro caso - A FPA em seu percurso para o norte possui inicialmente uma orientação NW-SE. Sob o efeito da intensa radiação no continente, ela sofre em seu ramo ocidental uma diluição e o ar polar experimenta convecção. Porém, o ramo oriental prossegue no oceano com orientação SW-NE. Esta nova posição decorre da preferência da massa polar de caminhar no oceano; como o litoral sul do Brasil possui orientação SW-NE, as frentes, nesse caso, tendo pouca energia, tomam aí o referido sentido. Com esta disposição a KF (frente fria) caminha do Rio da Prata ao trópico.

Sob o avanço da FPA, com orientação SW-NE, o centro de ação do Atlântico é deslocado para noroeste ficando o Nordeste sob sua ação; assim a pressão se eleva, e os ventos são de E e SE. Esta situação produz bom tempo e aquecimento no Nordeste, sob a inversão anticiclônica do centro de ação, com nebulosidade 3 de cúmulos, sem trovoadas.

Sendo a orientação da KF, no oceano, de SW-NE, a FIT adquire orientação semelhante, e, por isso, penetra pelo Maranhão descendo até Goiás; o centro de ação dos Açores penetra no Amazonas trazendo consigo bom tempo; as chuvas ficam limitadas a oeste do centro de ação dos Açores sob o efeito das calmas continentais, terminam as precipitações nos vales do São Francisco e Jaguaribe.

Após cerca de três dias, período gasto pela KF para caminhar do Rio da Prata ao trópico, ela adquire uma orientação E-W decorrente talvez da orientação semelhante à do litoral do Estado do Rio de Janeiro.

Como no caso que estamos acompanhando, a massa fria é pouco espessa e não tem energia suficiente para vencer a Serra do Mar de altitude média de 1.500 metros, fica a mesma estacionada nas latitudes compreendidas entre 22° e 23°.

Nestas condições todo o sistema de circulação é novamente desviado para leste: o centro de ação do Atlântico deixa o Nordeste, onde a pressão cai. A posição E-W da KF provoca na FIT orientação idêntica, o que faz com que esta desça para maiores latitudes, uma vez que o centro de ação não mais se lhe opõe.A dorsal dos Açores que penetra no Amazonas, recua para o norte enquanto a mEc, comprimida entre a FIT e a FP A, passa a formar um centro alongado, coberto de calmarias, e que se estende do Amazonas ao Nordeste. Traz a mesma, chuvas de oeste, que geralmente não ultrapassam a serra de Ibiapaba, a leste da qual, no estado do Ceará e no médio vale do São Francisco, há queda de temperatura sob a influência do bordo da mEa.

Necessário se torna lembrar que somente um grande afastamento do centro de ação propicia o avanço das calmas até o Ceará. Isto se produz após duas passagens frontais sucessivas no Sul do Brasil, fato que nos anos secos não ocorre e, mesmo nos anos de chuvas normais, raramente acontece, porque, embora sob a influência da frente polar, a região do Chaco se tenha resfriado, a intensa radiação no verão logo se faz sentir, restabelecendo a depressão local, e dificultando assim o suprimento do ar polar do Brasil.

Como vemos, a FPA, representada pelo seu ramo marítimo, prossegue no percurso para norte até o paralelo de 22° a 23° aproximadamente. Aí estaciona em média um a dois dias, provocando o retomo de todo o sistema para leste, para em seguida sofrer ação de frontólise e recuar com WF

(frente quente), que provoca chuvas persistentes no Sudeste do Brasil até desaparecer no oceano.

O centro de ação do Atlântico volta a dominar a costa e caminha para oeste à medida que a Baixa do Chaco se restabelece. No litoral aumentam a pressão e temperatura, porque a inversão volta a impedir a convecção. A monção se refaz soprando para o Chaco com a direção NE e NW e retomando toda a circulação ao quadro normal.

Antes, contudo, da circulação se ter normalizado, o ar frio, que esteve estacionado no trópico, é injetado no centro de ação, constituindo um reforço do alísio. Este, assim renovado, avança para a costa do Nordeste sob a forma de frentes tropicais, produzindo as perturbações cognominadas ondas de leste.

Portanto, nos anos secos, o ar polar, geralmente, não alcança as baixas latitudes e só indiretamente refresca o interior do Brasil. Nesta região o aquecimento do continente o eleva, sendo transportado pelas correntes de SW da Alta superior para o norte; isto renova a instabilidade da mEc, cujas trovoadas são, portanto, mais devidas ao ar frio superior que ao próprio aquecimento superficial que é, contudo, indispensável.

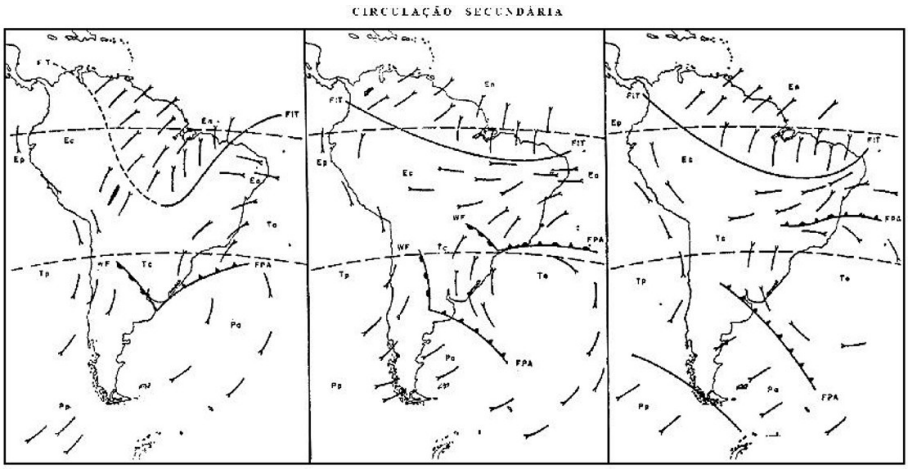
Segundo caso - A massa fria tem mais energia e a FPA consegue vencer a Serra do Mar e progredir para o norte, conservando uma orientação NW-SE e produzindo perturbações do tipo KF.

Para que isso aconteça de dezembro a março, torna-se necessário que haja renovação intensa e frequente da FPA, com grandes frentes, que avançam violentamente até a Bahia (paralelo de 15°), sendo logo substituídas por novas formações. Sob esta intensa ação frontogenética todos os sistemas sofrem atração violenta para o sul. O centro de ação do Atlântico caminha na mesma direção propiciando à FIT, com orientação E-W, descer ao Nordeste, vencer a chapada do Araripe e a parte ocidental da Borborema, e atingir com suas chuvas o limite Pernambuco-Bahia.

Com os ventos de NW do antigo ar polar do hemisfério Norte, penetrando em cunha, até uma altura de 1.500 metros, sob os alísios de E do centro de ação do Atlântico, a frente invade o Pará e a costa do Maranhão ao Ceará, propiciando quedas de pressão e chuvas até Petrolina (cotovelo do São Francisco), quando produz os raros aguaceiros da região. O ar mais

seco do anticiclone do hemisfério Norte só fica bem caracterizado no Pará e Amapá, onde produz bom tempo, queda na temperatura e aumento de pressão.

Figura 2.24 – Circulação secundária.



Antes, porém, de a FIT ser impelida para o hemisfério meridional, a FPA caminhando no trópico desloca o centro de ação para leste, atraindo para essa mesma direção a mEc, que assim atinge o Nordeste penetrando de SW para NE, com precipitações que se somam às da baixa da FIT, durante 1, 2 e 3 dias, penetrando nos vales do São Francisco c Jaguaribe até a Borborema e Chapada Diamantina.

Repito que, se os fenômenos fronto genéticos não forem muito pronunciados as chuvas da mEc, normalmente a oeste da serra de Ibiapaba, avançam para leste somente até o Ceará e o São Francisco, enquanto a FIT em sua caminhada para o sul não ultrapassa a. Borborema e chapada do Araripe.

Com a descida da FIT para o Nordeste, ultrapassando a Borborema e Araripe, e alcançando o paralelo de 9°, a pressão desce e ocorrem chuvas esparsas na zona entre a frente e o paralelo de 15°, pois daí é evacuado o centro de ação, enquanto no Sul do Brasil ele volta a dominar (representado pela massa Tropical Atlântica) em parte constituído de ar polar velho com tempo fresco e escassas chuvas. Ao norte da FIT a pressão sobe sob a massa fria do hemisfério setentrional, pois tais situações coincidem sempre com as invasões dos *northerns* nas Antilhas, muito comuns no inverno, de janeiro a março.

Serenada a ação da FPA, a FIT recua para norte e a mEc para oeste, deixando seco o Nordeste sob o centro de ação que retoma à sua posição normal.

No primeiro caso o verão de janeiro a março apresenta fraco se raros avanços da FPA e a FIT permanece retida no Atlântico Norte. Neste caso o quadro isobárico se apresenta semelhante ao normalmente verificado em julho, portanto, com elevada pressão nos Açores, dominados por um anticiclone quente, bastante intenso, o que traz ao Nordeste forte seca (como ocorreu em 1877, 1915, 1919 e 1932).

No segundo caso, se o verão de janeiro a março apresentar intensas e contínuas passagens da FPA no Sul do Brasil, acompanhadas por outras nos Estados Unidos, o anticiclone quente dos Açores é destruído, o que traz mudanças atmosféricas no Nordeste, com inundações graves (como sucedeu em 1912, 1917, 1924 e1947), isto é, um bom inverno.

Nos anos secos e de chuvas normais o ramo ocidental da FPA, sob a forma de FPR, raríssimas vezes penetra pelo interior do Brasil até as latitudes baixas, e o ramo oriental, também, raras vezes consegue atingir o litoral do Nordeste. Já em fins de abril, estando adiantado o outono, a Baixa do Chaco encontra-se quase extinta, o que permite, por vezes, o avanço da FPR até a Amazônia pelo interior e ao litoral do Nordeste pela costa; isto significa que a FPA, em abril, já possui com certa frequência a orientação NE – SW e posteriormente E-W. Entretanto, nestas condições, o interior do Nordeste já não é tão beneficiado pelas chuvas, porque, estando adiantando o outono, a FIT não atinge tanto o hemisfério Sul e a ação da mEc é menos notável uma vez que vai sendo substituída, a leste, pelos alísios.

- Previsão das secas

Uma ligeira redução de 3° a 4° no percurso da FIT para o sul basta para trazer uma seca calamitosa no Nordeste.

Não havendo periodicidade na escassez de chuvas, a previsão de tais fenômenos torna-se indiscutivelmente necessária, pois além da sua importância para a economia regional do Nordeste, viria assegurar igualmente prognósticos para outras regiões do País. Isto por si só justificaria maior atenção por parte dos governos estaduais e federal, de nossas empresas públicas e privadas, e um conhecimento mais exato por parte de nossos geógrafos, para melhor interpretação dos fatos naturais e humanos.

Como há na atmosfera uma circulação geral, tendente a mantê-la em equilíbrio de pressão e temperatura, há consequentemente estreita relação entre os centros de ação da atmosfera, os quais se movem em perfeito sincronismo, cujo conhecimento, tendo em vista a previsão do tempo, é praticamente possível pela densa rede de postos de observação situados em pontos estratégicos nos diversos continentes.

Como prognosticar tais fenômenos baseado nas observações da circulação atmosférica que acabamos de descrever, eis a resposta de A. Serra.

"Tudo se resume, portanto, em prever com antecedência de 3 a 6 meses a pressão nos Açores", pois que "a pressão aí será elevada em janeiro trazendo, portanto, seca ao Nordeste quando em julho do ano anterior forem observadas:

- Pressões baixas na Groenlândia, Islândia, Alasca, Havaí, Estados Unidos, Índia, Samoa, Buenos Aires e Ilhas Árcades;
- Pressões altas em Zanzibar, Port Darwin e Capetown;
- Temperaturas baixas na Groenlândia e Japão;
- Temperaturas elevadas no Havaí, Índia, Dacar, Samoa e Santa Helena".

REFERÊNCIAS

AMERICAN ELSEVIER PUBLISHING COMPANY. Disponível em: http://www.bibliopolis.com/main/books/publisher/American%20Elsevier%20Publishing%20Company,.html. Acesso em: 05 out. 2013.

APHIS/USDA. Genetically engineered organisms and products. Notification procedures for the introduction of certain regulated articles; and petition for non-regulated status: final rule. Federal Register Part X, 7 CPR part 340 de 31 de março de 1993.

BAKER, W.L. A review of models of landscape change. Landscape Ecology, vol. 2, p. 111-33, 1989.

BENZECRI, J.P. Histoire et préhistoire de l'analyse des données. Les Cahiers de l'Analyse des Données, vol. 2, no 1, p. 9-40, Paris, 1977.

BLONDEL, J. Biogéographie et écologie. Paris: Masson, 1979. 173 p.

BRITISH STANDARDS INSTITUTION. Disponível em: http://www.bsigroup.com/. Acesso em: 01 mar. 2013.

BROWER, J.E.; JERROLD, H.Z.; VONENDE, C.N. Field and laboratory methods for general ecology. Boston: WCB; McGraw-Hill, 1977, 273 p.

BUREAU INTERNATIONAL DES POIDS ET DES MESURES. Disponível em: http://www.bipm.org/. Acesso em: 12 ago. 2013.

BUREAU OF ANALYTICAL SAMPLES LTD (BAS). Newham Hall, Newby, Middlesborough, Cleveland, UK. Disponível em: http://www.basrid.co.uk. Acesso em: 25 mar. 2013.

CENEEXCHANGE. Pioneer drops allergenic soybeans, p. 5, agosto 1994.

CHEMICAL & ENGINEERING NEWS. Disponível em: http://cen.acs.org/index.html. Acesso em: 20 out. 2013.

CONVENTION ON BIOLOGICAL DIVERSITY. Note by the secretariat. Biosafety Panel / 2, 31 de março de 1995.

CROMATOGRAFIA E QUALIDADE DO GÁS NATURAL. Disponível em: <ead2.ctgas.com.br/...gas/Cromatografia/Modulo_1_-_>. Acesso em: 20 dez. 2013.

D. VANNOSTRAND COMPANY, INC. Princeton, Nova Jersey. Disponível em: http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ac60246a825. Acesso em: 20 out. 2013.

DALE, P.J. The impact of hybrids between genetically modified crop plants and their related species: general considerations. Molecular Ecology, 3: 31-36, 1994.

DOEBLFY, J. Molecular evidence for gene flow among species. BioScience, 40(6): 443-448, 1990.

DREGNE, H.E. Soils of arid regions. Amsterdam: Elsevier Scientific Publishing Company, 1976, 237 p.

E.I. DUPONT DE NEMOURS AND CO. Disponível em: http://www.dupont.com/. Acesso em: 05 abr. 2013.

EASTMAN KODAK CO. Rochester. Disponível em: http://www.kodak.com/ek/US/en/Home.htm. Acesso em: 12 jan. 2013.

EUROPEAN COMMUNITIES. Commission decision of 4 November 1994 establishing procedures concerning the deliberate release into the environment of genetically modified plants pursuant to Article 6 of Council Directive 90/220/EEC. Official Journal of the European Communities. No 1-293/31 de 12 de novembro de 1994.

EVENHUIS, A.; ZADOKS, J.C. Possible hazards to wild plants of growing transgenic plants. A contribution to risk analysis. Euphytica, 55: 81-84, 1991.

FERRO, D.N. Potential for resistance to Bacillus thuringiensis: colorado potato beetle (Coleóptera: Chrysomelidae) - a model system. American Entomologist, 39(1): 38-44, 1993.

GOULD, F.A.; MARTINEZ-RAMIREZ, A.; ANDERSON, J.; FERRE, S.; SILVA, F.J.; MOAR, W.J. Broad-spectrum resistance to Bacillus thuringiensis toxins in Heliothis virescens. Proc. Natl. Acad. Sci. USA 89:7986-7990, 1992.

GUINOCHET, M. Phytosociologie. Paris: Masson, 1973. 227 p.

HOLM, G.L.; PLUCKNETT, D.L.; PANCHO, J.V.; HERBERGER, J.P. The World's Worst Weeds. The University Press of Hawaii, Honolulu, 1977.

JOHN WILEY & SONS COMPANY. Disponível em: http://en.wikipedia.org/wiki/John_Wiley_%26_Sons. Acesso em: 18 nov. 2013.

JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. Disponível em: http://pubs.acs.org/journal/jacsat. Acesso em: 05 set. 2013.

MELLON, M.G. (ed.). Analytical Absorption Spectroscopy. New York: John Wiley & Sons, Inc. 1950.

KAPTEIJNS, A.I.A.M. Risk assessment of genetically modified crops to hybridize with the wild flora. Euphytica, 66: 145-149, 1993.

KAREIVA, P.; PARKER, I. Environmental risks of genetically engineered organisms and key regulatory issues. Independent Report by Greenpeace International, 1995.

KREBS, C.J. Ecology: the experimental analysis of distribution and abundance. Nova York: Harper and Row, 1985.

LAMOTTE, M.; BOURLIÈRE, F. Problèmes decologie: léchantillonnage des peuplements animaux des milieux terrestres. Paris: Masson, 1969, 303 p.

LESSER, W.; MALONEY, A.P. Biosafety: a Report on Regulatory Approaches for the Deliberate Release of Genetically Engineered Organisms - Issues and Options for Developing Countries. Cornell International Institute for Food Agriculture and Development (CIIFAD), Ithaca USA, 1993.

MABBUTT, J.A. Desertification indicators. Climate Change, vol. 9, p. 113-22, 1986.

MAC ARTHUR, R.H.; MAC ARTHUR, J. On bird species diversity. Ecology, vol. 42, p. 594-98, 1961.

MIRANDA, J.R. Écologie des peuplements de reptiles du tropique semi-aride brésilien: région d'Ouricuri-PE. Tese de doutorado. Montpellier: Université des Sciences et Techniques du Languedoc, 1986. 418 p., il.

MIRANDA, J.R.; MIRANDA, E.E. de. Método de avaliação faunística em território delimitado: o caso da região de Ouricuri-PE. Petrolina: Embrapa-CPATSA, 1982. 39 p.

NATIONAL BUREAU OF STANDARDS WASHINGTON DC. Disponível em: http://www.yelp.com/biz/national-bureau-of-standards-washington. Acesso em: 15 mar. 2013.

NELLSTRAND, N.C.; HOFFMAN, C.A. Hybridization as an avenue of escape for engineered genes. BioScience, 40(6): 488-442, 1990.

NICHOLSON, S.E.; CAVENPORT, M.L.; MALO, A.R. A comparison of the vegetation response to rainfall in the Sahel and East Africa, using Normalized Difference Vegetation Index from NOAA-AVHRR. Climate Change, vol. 17, p. 209-41, 1990.

OECD. Safety considerations for biotechnology. Paris, France: OECD, 1992.

ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS (2001a). Text of the United Nations Convention to Combat Desertification. Disponível em: http://www.unccd.int/convention/text/convention.php. Acesso em: 12 out. 2013.

PLENUM PUBLISHING CORPORATION. Disponível em: http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ac60348a705. Acesso em: 18 out. 2013.

RAYBOULD, A.F.; CRAY, A.J. Will hybrids of genetically modified crops invade natural communities? Trend in Ecology & Evolution, 9: 85-89, 1994.

REGAI, P.J. Scientific principles for ecologically based risk assessment of transgenic organisms. Molecular Ecology, 3: 5-13, 1994.

SCHILLER, A.; HUNSAKER, C.T.; KANE, M.A.; WOLFE, A.K.; DALE, V.H.; SUTER, G.W.; RUSSELL, C.S.; PION, G.; JENSEN, M.H.; KONAR, V.C. Communicating ecological indicators to decision makers and the public. Conservation Ecology, vol. 5, n° 1, 2001.

SEYBOLD, C.A.; MAUSBACH, M.J.; KARLEN, D.L.; ROGERS, H.H. Quantification of soil quality. In: The Soil Quality Institute (ed.). The soil quality concept. Washington: USDA/NRCS, 1996. 89 p.

THOMPSON. Fundamento de Química Analítica. Tradução da oitava edição americana. Disponível em: http://pt.slideshare.net/lucassnascimento/fundamentos-de-quimica-analitica-8-ed-skoog. Acesso em: 11 jan. 2014.

TIEDJE, J.M.; COLWELI, R.K.; CROSSMAN, Y.L; HODSON, R.E.; LENSKI, R.N.; MACK & RECAI, P.J. The planned introduction of genetically engineered organisms: ecological considerations and recommendations. Ecology, 70(2): 298-315, 1989.

TRIPLE COMMISSION FOR SPECTROSCOPY; J. Opt. Soc. Am., 52: 476, 1962.

TUCKER, C.J.; DREGNE, H.E.; NEWCOMB, W.W. Expansion and contraction of the Sahara Desert from 1980 to 1990. Science, vol. 253, p. 299-301, 1990.

TUCKER, C.J.; TOWNSHEND, J.R.G.; GOFF, T.E. African land-cover classification using satellite data. Science, vol. 227, p. 369-75, 1985.

UK DEPARTMENT OF ENVIRONMENT. Fast track procedures for certain GMO releases. DOE/ACRE Guidance Note N°2, 1993.

UNCED SECRETARIAT. Environmentally sound management of biotechnology. Assessment and Management of risk. Research Paper No 55, 1992.

US CONGRESS. New developments in biotechnology - Field testing engineered organisms: genetic and ecological issues. OTA, USA, 1993.

VARIAN ASSOCIATES. Palo Alto, Califórnia. Disponível em: http://en.wikipedia.org/wiki/Varian,_Inc. Acesso em: 20 out. 2013.

WARREN, A.; MAIZELS, J.K. Ecological change and desertification. In: ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS. Desertification: its causes and consequences. Nova York: Pergamon Press, 1977, p. 169-260.

WHITTAKER, R.H. Evolution and measurement of species diversity. Táxon, n° 21, p. 213-51, 1972.

WHO. Strategies for assessing the safety of foods produced by biotechnology. Report of a joint FAO/WHO consultation. World Health Organization, Geneva, 1991.

WILLIAMS, M.A.; BALLING, J.R., R.C. Interacciones entre la desertificación y clima: uma visión general. Boletín de Control de la Desertificación – UNEP, vol. 26, p. 8-17, 1995.

WILLIAMSON, M. Community response to transgenic plant release: predictions from British experience of invasive plants and feral crop plants. Molecular Ecology, 8: 75-79, 1994.

BIBLIOGRAFIA COMPLEMENTAR

[1] RODRIGUES DE MORAIS, ALEXANDRE; DIAS LELACHER, CAROLINA; VINICIUS AKITA VITORIO, CLEBER; RIBEIRO DE ALMEIDA, JOSIMAR; CARDOSO FERREIRA, LETÍCIA; DO COUTO PEREIRA, RAPHAEL. ANÁLISES DE SISTEMAS. REVISTA INTERNACIONAL DE CIÊNCIAS, v. 14, p. 162-171, 2025. DOI: https://doi.org/10.12957/ric.2024.88943

[2] GRAZIELA MARCÔ; RIBEIRO DE ALMEIDA, JOSIMAR. ECONOMIC FEASIBILITY OF ON-GRID PHOTOVOLTAIC SYSTEMS IN A SINGLE-FAMILY HOUSE IN RIO DE JANEIRO CITY. REVISTA INTERNACIONAL DE CIÊNCIAS, v. 14, p. 3-22, 2024. DOI: [https://doi.org/10.12957/ric.2024.81385]

[3] MATTA, PATRÍCIA DOS SANTOS; LUIZ, THILENE FALCÃO; COSTA, GIANCARLO CORDEIRO DA; SOUZA, EDMILSON MONTEIRO DE; SILVEIRA, NATALIA PUJOL PACHECO; ALMEIDA, JOSIMAR RIBEIRO DE; PEREIRA, RAPHAEL DO COUTO; LELACHER, CAROLINA DIAS. Análise paramétrica da variação da profundidade do túnel (LP) em poços canhoneados verticais utilizando ferramenta numérica 3D baseada no método de elementos finitos. CADERNO PEDAGÓGICO (LAJEADO. ONLINE), v. 21, p. e 12424-27, 2024. DOI: https://doi.org/10.54033/cadpedv21n13-339

[4] ZUNTINI PINTO, HELENA MARQUINI; Vitorio, Cleber Vinicius Akita; ALMEIDA, JOSIMAR RIBEIRO DE; BARBOSA, OSCAR ROCHA; PEREIRA, RAPHAEL DO COUTO. MÉTODOS DE INTERPRETACIÓN. REVISTA INTERNACIONAL DE CIÊNCIAS, v. 14, p. 81-94, 2024. DOI: https://doi.org/10.12957/ric.2024.87944

[5] CARDOSO FERREIRA, LETÍCIA; RIBEIRO DE ALMEIDA, JOSIMAR; ALENCAR DE AGUIAR, LAÍS; DOS SANTOS MATTA, PATRÍCIA; FERREIRA LEAL, RODRIGO; DO COUTO PEREIRA, RAPHAEL. DIRECTRICES GENERALES PARA ELABORACIÓN DE PLANOS DE MONITOREO AMBIENTAL. REVISTA INTERNACIONAL DE CIÊNCIAS, v. 14, p. 95-108, 2024. DOI: [https://doi.org/10.12957/ric.2024.88178]

[6] MARIANO, JACQUELINE BARBOZA; DE OLIVEIRA VASCONCELOS, ADRIANO; MAMEDE DA SILVA, PATRÍCIA; CARRASCAL, MAURÍCIO HERNÁNDEZ; LA ROVERE, EMILIO LÈBRE; DE ALMEIDA, JOSIMAR RIBEIRO; LANDAU, LUIZ. GIS-based modeling of the environmental vulnerability of the Amazon region to the upstream oil and gas activities. Impact Assessment and Project Appraisal, v. 42, p. 1-22, 2024. DOI: [https://doi.org/10.1080/14615517.2024.2430851]

[7] SANTOS, JÚLIA NASCIMENTO; Vitorio, Cleber Vinicius Akita; PEREIRA, RAPHAEL DO COUTO; NETTO, ALENA TORRES; MATTA, PATRÍCIA DOS SANTOS; DA CUNHA, TATIANA SANTOS; GUROVA, TETYANA; LIMA, EVANDRO; DE ALMEIDA, JOSIMAR RIBEIRO. Custo ecológico do uso integral de recursos florestais para fins energéticos. Brazilian Journal of Development, v. 9, p. 8567-8578, 2023. DOI: [https://doi.org/10.34117/bjdv9n2-153]

[8] Silva, Georgia Felício; Almeida, J.R. Descarte de Resíduos Domésticos na Comunidade Morro da Lagartixa. REVISTA INTERNACIONAL DE CIÊNCIAS, v. 13, p. 41-41, 2023. DOI: https://doi.org/10.12957/ric.2023.6739

[9] SANTOS, J.N; PEREIRA, RAPHAEL DO COUTO; PINTO, Helena Marquini Zuntini; LIMA, A.O.; FERREIRA, L.C.; MATTA, PATRÍCIA DOS SANTOS; ALMEIDA, J.R. Bioindicadores: Uma Análise de sua Utilização. REVISTA INTERNACIONAL DE CIÊNCIAS, v. 13, p. 54-60, 2023. DOI: [https://doi.org/10.12957/ric.2023.69666]

[11] LELACHER, C.D.; ALMEIDA, J.R.; BARBOSA, O.R.; MATTA, PATRÍCIA SANTOS; CUNHA, TATIANA; GUROVA, TETYANA. Agentes e Processos de Interferência, Risco, Impacto e Dano Ambiental: Sistemas Terrestres. REVISTA INTERNACIONAL DE CIÊNCIAS, v. 13, p. 69-76, 2023. DOI: [https://doi.org/10.12957/ric.2023.72623]

[12] LINS, G.A.; PEREIRA, RAPHAEL COUTO; MATTA, PATRÍCIA DOS SANTOS; BARBOSA, O.R.; CUNHA, TATIANA SANTOS; GUROVA, TETYANA; ALMEIDA, J.R. de. MODELAGEM DE CIRCULAÇÃO DE BIOMASSA EM CAULES PRESENTES EM FRAGMENTOS VEGETACIONAIS AFETADOS POR IMPACTOS AMBIENTAIS URBANOS. NATURE AND CONSERVATION, v. 15, p. 1110-1120, 2023. DOI: https://doi.org/10.6008/CBPC2318-2881.2022.003.0005

[13] SANTOS, F.A.D.; LIMA, E.; PINTO, Helena Marquini Zuntini; PEREIRA, RAPHAEL COUTO; PATRÍCIA MATTA; GUROVA, TETYANA; CUNHA, TATIANA; ALMEIDA, J.R. de. MODELO LOGÍSTICO CAUSA-EFEITO DA TEMPERATURA SOBRE DINÂMICA POPULACIONAL DE BIOINDICADOR. NATURE AND CONSERVATION, v. 15, p. 2110-2120, 2023. DOI: https://doi.org/10.6008/CBPC2318-2881.2023.001.0004

[14] ILLANA DELMAN; ALMEIDA, J.R. de. ABORDAGENS NA MITIGAÇÃO DOS EFEITOS DA CONTAMINAÇÃO POR METAIS PESADOS NA BACIA HIDROGRÁFICA DA BAÍA DE GUANABARA. Natural Resources, v. 12, p. 1110-1120, 2023. DOI: https://doi.org/10.6008/CBPC2237-9290.2022.002.0007

[15] ALMEIDA, J.R. de; MATTA, PATRÍCIA DOS SANTOS; GUROVA, TETYANA; SILVA, C.V.V.; CUNHA, Tatiana; BARBOSA, O.R. CONSIDERATIONS ABOUT THE ENVIRONMENTAL IMPACT CAUSED BY EXTRACTING SAND. Journal of Engineering Research, v. 3, p. 2-9, 2023. DOI: https://doi.org/10.22533/AT.ED.3173382321116

[16] MATTA, P.S.; AGUIAR, L.A.; ALMEIDA, J.R. DE; PEREIRA, R.C.; GUROVA, T.; CUNHA, Tatiana Santos. IMPACTOS AMBIENTAIS POR DESFLORESTAMENTO EM AMBIENTES URBANOS. REVISTA INTERNACIONAL DE CIÊNCIAS, v. 1, p. 1-41, 2023. DOI: https://doi.org/10.12957/ric.2023.80592

[17] BARRETO, J.M.T.P.; ALMEIDA, J.R. DE. Análise por geoprocessamento da pressão, estado e resposta populacional: zona costeira região de Barra de São Miguel, Alagoas, Brasil. Engineering Sciences, v. 9, p. 27-45, 2022. DOI: https://doi.org/10.6008/CBPC2318-3055.2021.002.0004

[18] LELACHER, C.D.; ALMEIDA, J.R. DE. Avaliação de impactos ambientais em estação de tratamento de efluentes da indústria de bebidas. Engineering Sciences, v. 9, p. 47-53, 2022. DOI: https://doi.org/10.6008/CBPC2318-3055.2021.002.0005

[19] BARBOSA, OSCAR ROCHA; ALMEIDA, JOSIMAR RIBEIRO DE; LINS, GUSTAVO AVEIRO. Nova Metodologia para Análise do Impacto do Atropelamento de Fauna: Estudo de Caso Paraty-Cunha. Fronteiras: Journal of Social, Technological and Environmental Scien-

ce, v. 11, p. 249-275, 2022. DOI: https://doi.org/10.21664/2238-8869.2022v11i1.p249-275

DE ALMEIDA, J.R.; AGUIAR, L.A.; MATTA, PATRÍCIA DOS SANTOS; EMERY, ROBERTO. Risco, Impacto e Danos Ambientais em Sistemas Aquáticos. REVISTA INTERNACIONAL DE CIÊNCIAS, v. 10, p. 164-170, 2022. DOI: https://doi.org/10.12957/ric.2020.66999

[20] SANTOS, JULIA NASCIMENTO; PEREIRA, RAPHAEL COUTO; ALMEIDA, JOSIMAR RIBEIRO. A ÁREA DE ATUAÇÃO DA RESPONSABILIDADE SOCIOAMBIENTAL. REVISTA INTERNACIONAL DE CIÊNCIAS, v. 12, p. 1-23, 2022. DOI: https://doi.org/10.12957/ric.2022.69591

[21] MATTA, PATRÍCIA DOS SANTOS; LENZ, ELENICE RACHID DA SILVA; LIMA, ELIANA BEATRIZ NUNES RONDON; AGUIAR, LAÍS ALENCAR DE; ALMEIDA, JOSIMAR RIBEIRO DE. ANÁLISIS Y EVALUACIÓN DE IMPACTO AMBIENTAL COMO INSTRUMENTO DE POLÍTICA DE MEDIO AMBIENTE. REVISTA INTERNACIONAL DE CIÊNCIAS, v. 12, p. 2-25, 2022. DOI: https://doi.org/10.12957/ric.2022.67849

[22] MATTA, PATRÍCIA SANTOS; AGUIAR, LAÍS ALENCAR; PEREIRA, RAPHAEL COUTO; ALMEIDA, JOSIMAR RIBEIRO. LISTAS DE CONTROL DE CONDICIONES, REFERENCIAS, ESCALAMIENTO Y MULTI ATRIBUTOS EN LA IDENTIFICACIÓN DE IMPACTO AMBIENTAL. REVISTA INTERNACIONAL DE CIÊNCIAS, v. 12, p. 4-27, 2022. DOI: https://doi.org/10.12957/ric.2022.67141

[23] SILVA, THAMIRES HENRIQUE TELES DA; DELMAN, ILANNA PETTEZZONI; MATTA, PATRÍCIA DOS SANTOS; PEREIRA, RAPHAEL DO COUTO; ALMEIDA, JOSIMAR RIBEIRO DE. Fauna sinantrópica nociva no Porto de Paranaguá: roedores. Environmental Scientiae, v. 4, p. 14-27, 2022. DOI: https://doi.org/10.6008/CBPC2674-6492.2022.001.0002

[24] LELACHER, CAROLINA DIAS; LIMA, ELIANA BEATRIZ NUNES RONDON; TORRES NETTO, ALENA; DELMAN, ILANNA PETTEZZONI; CUNHA, TATIANA SANTOS DA; SANTOS, FELIPE AFFONSO DANTAS DOS; SILVA, GEORGIA FELICIO MARINHO DA; BARBOSA, OSCAR ROCHA; ALMEIDA, JOSIMAR RIBEIRO DE.

Agentes e processos de interferência, risco, impacto e dano ambiental: ciclos hidrológicos e coleções hídricas. Environmental Scientiae, v. 4, p. 15-23, 2022. DOI: https://doi.org/10.6008/CBPC2674-6492.2022.002.0003

[25] SANTOS, JULIA NASCIMENTO; LELACHER, CAROLINA DIAS; LIMA, ELIANA BEATRIZ NUNES RONDON; SILVA, GEORGIA FELICIO MARINHO DA; TORRES NETTO, ALENA; BARBOSA, OSCAR ROCHA; FERREIRA, LETÍCIA CARDOSO; ALMEIDA, JOSIMAR RIBEIRO DE. Taxonomia das paisagens para uso no planejamento ambiental. Environmental Scientiae, v. 4, p. 9-14, 2022. DOI: https://doi.org/10.6008/CBPC2674-6492.2022.002.0002

[26] MATTA, PATRICIA SANTOS; VITORIO, Cleber Vinicius Akita; AGUIAR, LAÍS ALENCAR DE; ALMEIDA, JOSIMAR RIBEIRO DE. CUESTIONARIO DE IDENTIFICACIÓN DE IMPACTO AMBIENTAL. Environmental Scientiae, v. 4, p. 28-36, 2022. DOI: https://doi.org/10.6008/CBPC2674-6492.2022.001.0003

[27] FERREIRA, LETÍCIA CARDOSO; PEREIRA, RAPHAEL DO COUTO; BARBOSA, OSCAR ROCHA; CUNHA, TATIANA SANTOS DA; GUROVA, TETYANA; ALMEIDA, JOSIMAR RIBEIRO DE. Diagnóstico ambiental de agentes e interferentes ambientais e seus efeitos em sistemas climáticos. Environmental Scientiae, v. 4, p. 1-8, 2022. DOI: https://doi.org/10.6008/CBPC2674-6492.2022.002.0001

[28] PEREIRA, RAPHAEL DO COUTO; SILVA, GEORGIA FELICIO MARINHO DA; MATTA, PATRÍCIA DOS SANTOS; CUNHA, TATIANA SANTOS DA; GUROVA, TETYANA; SOUZA, CAMILO PINTO DE; TORRES NETTO, ALENA; ALMEIDA, JOSIMAR RIBEIRO DE. Metodologias de implementação de produção mais limpa. Inventionis, v. 3, p. 1-10, 2022. DOI: https://doi.org/10.6008/CBPC2674-6395.2022.001.0001

[29] VITORIO, Cleber Vinicius Akita; MATTA, PATRÍCIA SANTOS; CUNHA, TATIANA SANTOS DA; AGUIAR, LAÍS ALENCAR DE; ALMEIDA, JOSIMAR RIBEIRO DE. Evaluaciones de impacto ambiental. Management Journal, v. 4, p. 14-26, 2022. DOI: https://doi.org/10.6008/CBPC2674-6417.2022.001.0002

[30] BARBOSA, OSCAR ROCHA; TORRES NETTO, ALENA; CUNHA, TATIANA SANTOS DA; MATTA, PATRÍCIA DOS SANTOS; VITORIO, Cleber Vinicius Akita; GUROVA, TETYANA; AGUIAR, LAÍS ALENCAR DE; ALMEIDA, JOSIMAR RIBEIRO DE. Método de taxonomia das paisagens para uso no planejamento ambiental. Naturae, v. 4, p. 10-15, 2022. DOI: https://doi.org/10.6008/CBPC2674-6441.2022.001.0002

[31] AGUIAR, LAÍS ALENCAR DE; MATTA, PATRÍCIA DOS SANTOS; PEREIRA, RAPHAEL DO COUTO; VITORIO, Cleber Vinicius Akita; ALMEIDA, JOSIMAR RIBEIRO DE. Métodos para análise e gestão ambiental: avaliação ecodinâmica. Naturae, v. 4, p. 16-22, 2022. DOI: https://doi.org/10.6008/CBPC2674-6441.2022.001.0003

[32] GUROVA, TETYANA; CUNHA, TATIANA SANTOS DA; TORRES NETTO, ALENA; PEREIRA, RAPHAEL DO COUTO; MATTA, PATRÍCIA DOS SANTOS; AGUIAR, LAÍS ALENCAR DE; ALMEIDA, JOSIMAR RIBEIRO DE. Plataforma offshore Piranema: estudo de caso de produção mais limpa. Technology Sciences, v. 4, p. 10-15, 2022. DOI: https://doi.org/10.6008/CBPC2674-6425.2022.002.0002

[33] GUROVA, TETYANA; BARBOSA, OSCAR ROCHA; LIMA, ALLANA OLIVEIRA; FERREIRA, LETÍCIA CARDOSO; MATTA, PATRÍCIA DOS SANTOS; PEREIRA, RAPHAEL DO COUTO; ALMEIDA, JOSIMAR RIBEIRO DE. Técnica de validação. Technology Sciences, v. 4, p. 16-24, 2022. DOI: https://doi.org/10.6008/CBPC2674-6425.2022.002.0003

[34] PEREIRA, RAPHAEL COUTO; AGUIAR, L.A.; MATTA, PATRÍCIA DOS SANTOS; NETO, ALENA TORRES; ALFREDO AKIRA OHNUMA JÚNIOR; ALMEIDA, J.R. Aplicação de metodologia matricial na avaliação de impactos ambientais de uma usina termoelétrica. Revista Ibero-americana de Ciências Ambientais, v. 13, p. 150-161, 2022. DOI: https://doi.org/10.47402/ed.ep.c2023119017778

[35] ALMEIDA, J.R. de; LIMA, E.B.N.R.; TURINI, L.R.; MORA, G.F.; VITORIO, C.V.A.; SOUZA, C.P.; CUNHA, TATIANA SANTOS; GUROVA, T. Danos causados aos múltiplos usos dos recursos hídricos proveniente da alteração do fluxo pela sedimentação e assoreamento do reservatório de uma usina elevatória no município de Barra do Piraí (RJ). Revista Ibero-americana de Ciências Ambientais,

v. 13, p. 116-126, 2022. DOI: https://doi.org/10.6008/CBPC2179-6858.2022.008.0009

[36] ALMEIDA, J.R. de; NETO, ALENA TORRES; MATTA, P.S.; AGUIAR, L.A. Estudos de caso de produção mais limpa: redução na geração de resíduos no meio industrial. Entrepreneurship, v. 6, p. 48-52, 2022. DOI: https://doi.org/10.6008/CBPC2595-4318.2022.001.0005

[36] LIMA, E.B.N.R.; ALFREDO AKIRA OHNUMA JÚNIOR; CUNHA, TATIANA SANTOS; LIMA, E.; PEREIRA, R.C.; AGUIAR, L.A.; SOUZA, C.P.; ALMEIDA, J.R. DE. Taxa de custos no sistema de licenciamento do uso de áreas e espaços em unidades de conservação ambiental. NATURE AND CONSERVATION, v. 15, p. 66-71, 2022. DOI: https://doi.org/10.6008/CBPC2318-2881.2022.002.0006

[37] SILVA, CLEBER VINICIUS AKITA VITORIO; ALMEIDA, JOSIMAR RIBEIRO DE. MONITORAMENTO DA COMUNIDADE DE ABELHAS (HYMENOPTERA: APIDAE) NA ÁREA DE INFLUÊNCIA DIRETA DA VIA EXPRESSA TRANSOLÍMPICA. REVISTA INTERNACIONAL DE CIÊNCIAS, v. 11, p. 97-116, 2021. DOI: https://doi.org/10.12957/ric.2021.50055

[38] SILVA, C.V.V.; LIMA, E.; LINS, G.A.; AGUIAR, L.A.; ALMEIDA, JOSIMAR RIBEIRO DE. Procedimentos analíticos em perícia ambiental/métodos químicos: técnicas de análise. Engineering Sciences, v. 9, p. 1-12, 2021. DOI: https://doi.org/10.6008/CBPC2318-3055.2021.001.0001

[39] SOUZA, CAMILO PINTO DE; LINS, GUSTAVO AVEIRO; AGUIAR, LAÍS ALENCAR DE; GARCIA, PAULI ADRIANO DE ALMADA; GARCIA, VANESSA DA SILVA; ALMEIDA, JOSIMAR RIBEIRO DE. Procedimentos analíticos em perícia ambiental: cromatografia. Engineering Sciences, v. 9, p. 13-17, 2021. DOI: https://doi.org/10.6008/CBPC2318-3055.2021.001.0002

[40] SILVA, C.V.V.; BRANDAO, V.S.; MORAES, J.C.R.; ALMEIDA, J.R.; SILVA, C.E. Levantamento do patrimônio espeleológico da sub-bacia do Rio Pardo, Iúna/ES. Environmental Scientiae, v. 2, p. 31-43, 2020. DOI: https://doi.org/10.6008/CBPC2674-6492.2020.001.0003

[41] SILVA, C.V.V.; BRANDAO, V.S.; MORAES, J.C.R.; ALMEIDA, J.R.; SILVA, C.E. Levantamento do patrimônio espeleológico da sub-bacia do Rio Pardo, Iúna/ES. Environmental Scientiae, v. 2, p. 31-43, 2020. DOI: https://doi.org/10.6008/CBPC2674-6492.2020.001.0003

[42] SILVA, C.V.V.; ALMEIDA, J.R.; SILVA, C.E.; SOUZA, C.P.; SILVA, C.D. Monitoramento reprodutivo de tartarugas marinhas na praia de Urussuquara/ES após o rompimento da barragem do Fundão em Mariana/MG. Naturae, v. 1, p. 1-13, 2020. DOI: https://doi.org/10.6008/CBPC2674-6441.2019.002.0001

[43] VITÓRIO, CLEBER VINICIUS; LENZ, ELENICE RACHID DA SILVA; ALMEIDA, JOSIMAR RIBEIRO DE; AGUIAR, LAÍS ALENCAR DE; GARCIA, PAULI ADRIANO DE ALMADA; GARCIA, VANESSA DA SILVA. AGENTES E PROCESSOS DE INTERFERÊNCIA, RISCO, IMPACTO, E DANO AMBIENTAL EM SISTEMAS CLIMÁTICOS. REVISTA INTERNACIONAL DE CIÊNCIAS, v. 10, p. 108-114, 2020. DOI: https://doi.org/10.12957/ric.2020.54672

[44] LENZ, ELENICE RACHID DA SILVA; ALMEIDA, JOSIMAR RIBEIRO DE; AGUIAR, LAÍS ALENCAR DE; GARCIA, PAULI ADRIANO DE ALMADA; GARCIA, VANESSA DA SILVA; VITÓRIO, CLEBER VINICIUS AKITA. Agents and Processes of Interference, Risk, Impact, and Environmental Damage in Aquatic Systems. REVISTA INTERNACIONAL DE CIÊNCIAS, v. 10, p. 85-91, 2020. DOI: https://doi.org/10.12957/ric.2020.56586

[45] SILVA, CLEBER VINICIUS VITORIO DA; LENZ, ELENICE RACHID DA SILVA; LIMA, EVANDRO; LINS, GUSTAVO AVEIRO; ALMEIDA, JOSIMAR RIBEIRO DE; AGUIAR, LAIS ALENCAR DE; GARCIA, PAULI ADRIANO DE ALMADA; PEREIRA, RAPHAEL DO COUTO; GARCIA, VANESSA DA SILVA. Valoración economica de lo daños ambientales de fuentes contaminantes. Agriculturae, v. 2, p. 4-11, 2020. DOI: https://doi.org/10.6008/CBPC-2674-645X.2020.001.0002

[46]SILVA, CLEBER VINICIUS VITORIO DA ; LENZ, ELENICE RACHID DA SILVA ; LINS, GUSTAVO AVEIRO ; ALMEIDA, JOSIMAR RIBEIRO DE ; AGUIAR, LAIS ALENCAR DE . Procedimentos analíticos em perícia ambiental e eletroforese. Naturae, v. 2, p. 1-5, 2020. DOI: https://doi.org/10.6008/CBPC2674-6441.2020.002.0001

[47] SILVA, CLEBER VINICIUS VITORIO DA; ALMEIDA, JOSIMAR RIBEIRO DE; AGUIAR, LAÍS ALENCAR DE; GARCIA, PAULI ADRIANO DE ALMADA; PEREIRA, RAPHAEL DO COUTO; GARCIA, VANESSA DA SILVA. Procedimentos analíticos em perícia ambiental: métodos eletroquímicos. Naturae, v. 2, p. 6-13, 2020. DOI: https://doi.org/10.6008/CBPC2674-6441.2020.002.0002

[48] SOUZA, CAMILO PINTO DE; SILVA, CLEBER VINICIUS VITORIO DA; LIMA, EVANDRO; LINS, GUSTAVO AVEIRO; ALMEIDA, JOSIMAR RIBEIRO DE; AGUIAR, LAÍS ALENCAR DE; PEREIRA, RAPHAEL DO COUTO. Procedimentos analíticos em perícia ambiental: fracionamento de soluções. Naturae, v. 2, p. 14-22, 2020. DOI: https://doi.org/10.6008/CBPC2674-6441.2020.002.0003

[49] SILVA, CLEBER VINICIUS VITORIO DA; LIMA, ELIANA BEATRIZ NUNES RONDON; LENZ, ELENICE RACHID DA SILVA; LIMA, EVANDRO; LINS, GUSTAVO AVEIRO; ALMEIDA, JOSIMAR RIBEIRO DE; AGUIAR, LAÍS ALENCAR DE. La naturaleza de los bienes y servicios para la evaluación social de la vida. Naturae, v. 2, p. 30-38, 2020. DOI: https://doi.org/10.6008/CBPC2674-6441.2020.002.0005

[50] SILVA, CLEBER VINICIUS VITORIO DA; LENZ, ELENICE RACHID DA SILVA; LIMA, EVANDRO; LINS, GUSTAVO AVEIRO; ALMEIDA, JOSIMAR RIBEIRO DE; AGUIAR, LAÍS ALENCAR DE; GARCIA, PAULI ADRIANO DE ALMADA; PEREIRA, RAPHAEL DO COUTO; GARCIA, VANESSA DA SILVA. Conceitos de ecologia aplicada: bases da biodiversidade. Agriculturae, v. 2, p. 1-3, 2020. DOI: https://doi.org/10.6008/CBPC2674-645X.2020.001.0001

[51] SILVA, CLEBER VINICIUS VITORIO DA; LENZ, ELENICE RACHID DA SILVA; LINS, GUSTAVO AVEIRO; ALMEIDA, JOSIMAR RIBEIRO DE; AGUIAR, LAÍS ALENCAR DE. Conceitos de ecologia aplicada para a gestão de bacias hidrográficas. Environmental Scientiae, v. 2, p. 44-47, 2020. DOI: https://doi.org/10.6008/CBPC2674-6492.2020.001.0004

[52] LINS, GUSTAVO AVEIRO; ALMEIDA, JOSIMAR RIBEIRO DE; AGUIAR, LAÍS ALENCAR DE; MARTINS, TAINÁ PELLEGRINO. Padrões geográficos em diversidades de espécies. Agrariae Liber, v. 2, p. 6-9, 2020. DOI: https://doi.org/10.6008/CBPC2674-6476.2020.001.0002

[53] SILVA, CLEBER VINICIUS VITORIO DA; ALMEIDA, JOSIMAR RIBEIRO DE; AGUIAR, LAÍS ALENCAR DE; GARCIA, PAULI ADRIANO DE ALMADA; GARCIA, VANESSA DA SILVA. Análisis de sistemas ambientais. Environmental Scientiae, v. 2, p. 39-45, 2020. DOI: https://doi.org/10.6008/CBPC2674-6492.2020.002.0004

[54] SILVA, CLEBER VINICIUS VITORIO DA; LINS, GUSTAVO ALVEIRO; ALMEIDA, JOSIMAR RIBEIRO; GARCIA, PAULI ADRIANO DE ALMADA; LENZ, ELENICE RACHID DA SILVA; SOUZA, CAMILO PINTO DE; GARCIA, VANESSA DA SILVA; AGUIAR, LAÍS ALENCAR DE. Environmental impacts integrated assessment of Usina Verde (COPPE/UFRJ). Revista Ibero-americana de Ciências Ambientais, v. 11, p. 690-702, 2020. DOI: https://doi.org/10.6008/CBPC2179-6858.2020.007.0053

[55] LENZ, ELENICE RACHID DA SILVA; PEREIRA, RAPHAEL DO COUTO; AGUIAR, LAÍS ALENCAR DE; SILVA, CLEBER VINICIUS VITORIO DA; ALMEIDA, JOSIMAR RIBEIRO DE. Procedimentos analíticos em perícia ambiental: gravimetria. NATURAL RESOURCES, v. 11, p. 25-32, 2020. DOI: https://doi.org/10.6008/CBPC2237-9290.2021.001.0004

[56] VITÓRIA, CONSTANTINO FLÁVIA; GOMES, MARIANA MORIM; DA SILVA, ELENICE RACHID; DE ALMEIDA, JOSIMAR RIBEIRO. AVALIAÇÃO DE IMPACTOS AMBIENTAIS DA DUPLICAÇÃO DA BR 101 RJ/NORTE, TRECHO COMPREENDIDO ENTRE O KM 144,2 E 190,3. REVISTA INTERNACIONAL DE CIÊNCIAS, v. 9, p. 22-34, 2019. DOI: https://doi.org/10.12957/ric.2019.35980

[57] RIBEIRO, BIANCA ALVES LIMA; WOLFF, NICOLE MARTINS; DA SILVA, ELENICE RACHID; DE ALMEIDA, JOSIMAR RIBEIRO. AVALIAÇÃO DE IMPACTOS E DANOS AMBIENTAIS EM ZONAS COSTEIRAS DO BRASIL - ANGRA DOS REIS E PARATY. REVISTA INTERNACIONAL DE CIÊNCIAS, v. 9, p. 53-71, 2019. DOI: https://doi.org/10.12957/ric.2019.36712

[58] RIGUEIRAL, LUCCAS HENRIQUE GOMES; GONÇALEZ, VICTOR MARTINS; DUARTE, MARÍLIA CRISTINA; SILVA, CLEBER VINICIUS VITORIO DA; TAVARES, RAFAEL; ALMEIDA, JOSIMAR RIBEIRO DE; SILVA, CARLOS EDUARDO. Threatened endemic species of Hibiscus L. (Malvaceae) in Minas Gerais, Brazil. Environ-

mental Scientiae, v. 1, p. 9-15, 2019. DOI: https://doi.org/10.6008/CBPC2674-6492.2019.001.0002

[59] SILVA, CLEBER VINICIUS VITORIO DA; CARVALHO, ACÁCIO GERALDO DE; ALMEIDA, JOSIMAR RIBEIRO DE; SILVA, CARLOS EDUARDO. Inventory of the termitofauna and fluctuation associated with forest restoration of the Atlantic forest. Agriculturae, v. 1, p. 1-12, 2019. DOI: https://doi.org/10.6008/CBPC2674-645X.2019.001.0001

[60] SILVA, C.V.; ACÁCIO GERALDO DE CARVALHO; LUIZ ALBERTO SANTOS ABREU; KARINA ARRUDA DA SILVA; RAFAEL TAVARES; ALMEIDA, J.R. DE. Population Fluctuation of Coleobrocas (Coleoptera) in Six Forest Fragments in Atlantic Forest. FLORAM, v. 26, p. 52-70, 2019. DOI: https://doi.org/10.1590/2179-8087.041518

[61] ALMEIDA, JOSIMAR RIBEIRO DE; BARBOSA, OSCAR ROCHA; LINS, GUSTAVO AVEIRO. Proposta de uma nova metodologia para análise do impacto ambiental do atropelamento de fauna. Revista Ibero-americana de Ciências Ambientais, v. 9, p. 273-281, 2019. DOI: https://doi.org/10.6008/CBPC2179-6858.2018.008.0024

[62] SILVA, CLEBER VITORIO; SILVA, KARINA ARRUDA; ABREU, LUIZ SANTOS; SILVA, ELENICE RACHID DA; ALMEIDA, JOSIMAR RIBEIRO. Estimation of the Carbon Biomass Stored in the Forest Ecosystem of the Billings Reservoir-SP. REVISTA INTERNACIONAL DE CIÊNCIAS, v. 9, p. 34-53, 2019. DOI: https://doi.org/10.12957/ric.2019.37945

[63] VITÓRIA, FLÁVIA CONSTANTINO DA; BANDINI, BRIGITI; SILVA, ELENICE RACHID DA; ALMEIDA, JOSIMAR RIBEIRO. DESASTRE AMBIENTAL DA BARRAGEM DE FUNDÃO, MARIANA, MG - ANÁLISE DE IMPACTOS SOCIOAMBIENTAIS. REVISTA INTERNACIONAL DE CIÊNCIAS, v. 9, p. 2-15, 2019. DOI: https://doi.org/10.12957/ric.2019.40296

[64] ALMEIDA, J.R.; SILVA, C.E.; SILVA, C.V.V.; AGUIAR, L.A.; GARCIA, V.S.; SOUZA, C.P.; LENZ, E.R.S.; LINS, G.A.; ALMEIDA, S.M. Multifatorialidade em saúde ambiental. Environmental Scientiae, v. 1, p. 26-47, 2019. DOI: https://doi.org/10.6008/CBPC2674-6492.2019.002.0002

[65] ALMEIDA, J.R.; SILVA, C.E.; SILVA, C.V.V.; AGUIAR, L.A.; GARCIA, V.S.; SOUZA, C.P.; LENZ, E.R.S.; LINS, G.A.; ALMEIDA, S.M. Política e economia de vigilância em saúde ambiental. Environmental Scientiae, v. 1, p. 1-25, 2019. DOI: https://doi.org/10.6008/CBPC2674-6492.2019.002.0001

[66] SILVA, CLEBER VINICIUS VITORIO DA; MORAES, JUAN CARLOS RESENDE DE; BRANDÃO, VANESSA DA SILVA; ALMEIDA, JOSIMAR RIBEIRO DE; SILVA, CARLOS EDUARDO. Caracterização da fauna cavernícola e da flora rupícola da cavidade do Morro Redondo, Iúna/ES. Naturae, v. 1, p. 14-31, 2019. DOI: https://doi.org/10.6008/CBPC2674-6441.2019.002.0002

[67] DONATO, ANA MARIA; SILVA, FÁBIO BASTOS; RIOS, ELIZABETH DOS SANTOS; ALMEIDA, JOSIMAR RIBEIRO DE. AN APPROACH ON ANATOMICAL STRUCTURE OF CHAETOSTOMA GLAZIOVII COGN - MELASTOMATACEAE - AND ITS SUCCESSFUL ESTABLISHMENT AT HIGH-ALTITUDE FIELDS. REVISTA INTERNACIONAL DE CIÊNCIAS, v. 8, p. 115-128, 2018. DOI: https://doi.org/10.12957/ric.2018.32969

[68] SILVA, CLEBER VINICIUS VITORIO; SILVA, CARLOS EDUARDO; CARVALHO, LYANNA OLIVEIRA DE; ALMEIDA, JOSIMAR RIBEIRO DE. Levantamento de metais pesados na água subterránea de la subcuenca del rio Estrela, Saracuruna, Rio de Janeiro. Revista Ibero-americana de Ciências Ambientais, v. 9, p. 2-12, 2018. DOI: https://doi.org/10.6008/CBPC2179-6858.2018.004.0001

[69] SILVA, CARLOS EDUARDO; SILVA, CARLOS DOMINGOS DA; SILVA, CLEBER VINICIUS VITORIO; ALMEIDA, JOSIMAR RIBEIRO DE; CARVALHO, LYANNA OLIVEIRA DE. Physical-chemical monitoring of the Linhares (ES) and São Mateus (ES) aquatic ecosystem after the breaking of the Fundão Dam, Mariana, Minas Gerais. Revista Ibero-americana de Ciências Ambientais, v. 9, p. 1-11, 2018. DOI: https://doi.org/10.6008/CBPC2179-6858.2018.005.0001

[70] ALMEIDA, JOSIMAR RIBEIRO DE; SILVA, CARLOS DOMINGOS DA; SILVA, CLEBER VINICIUS VITORIO; CARVALHO, LYANNA OLIVEIRA DE; SILVA, CARLOS EDUARDO; RIGUEIRAL, LUCCAS HENRIQUE GOMES; PAULA, RAPHAEL GOMES DE. Structure and floristic survey of a forest fragment in the Billings Reservoir, São

Paulo. Revista Ibero-americana de Ciências Ambientais, v. 9, p. 1-11, 2018. DOI: https://doi.org/10.6008/CBPC2179-6858.2018.007.0001

[71] FREITAS, V.G.; VITÓRIA, Flávia Constantino; ALMEIDA, JOSIMAR RIBEIRO. AVALIAÇÃO DE IMPACTOS, PASSIVOS E DANOS AMBIENTAIS EM ZONAS COSTEIRAS DO BRASIL: REGIÃO DO LITORAL NORTE FLUMINENSE. Revista Sustinere, v. 4, p. 105-116, 2016. DOI: https://doi.org/10.12957/sustinere.2016.24634

[72] PEIXOTO, D.R.S.; RACHID, E.; ALMEIDA, JOSIMAR RIBEIRO DE. Valoração econômica de recurso ambiental (VERA) da bacia hidrográfica de Guapi/Macacu (RJ). Revista Ibero-americana de Ciências Ambientais, v. 7, p. 217, 2016. DOI: https://doi.org/10.6008/SPC2179-6858.2016.002.0018

[73] SILVA, E.G.; RACHID, E.; DE ALMEIDA, JOSIMAR RIBEIRO. AVALIAÇÃO DOS IMPACTOS AMBIENTAIS NOS ESTUÁRIOS DAS REGIÕES DE CARAVELAS E MUCURI (BA-BRASIL) COM BASE NO MODELO PRESSÃO ESTADO IMPACTO RESPOSTA (PEIR). REVISTA INTERNACIONAL DE CIÊNCIAS, v. 6, p. 2-20, 2016. DOI: https://doi.org/10.12957/ric.2016.24999

[73] MENEZES, D.P. Carlos de Azevedo; RACHID, E.; LINS, G.A.; ALMEIDA, JOSIMAR RIBEIRO. GESTÃO AMBIENTAL EM RODOVIA: PERÍCIA EM RODOVIA PARA IDENTIFICAR E VALORAR IMPACTO AMBIENTAL POR DESCARTE E ACÚMULO DE RESÍDUOS SÓLIDOS. REVISTA INTERNACIONAL DE CIÊNCIAS, v. 6, p. 44-63, 2016. DOI: https://doi.org/10.12957/ric.2016.25000

[74] SABRINA NASCIMENTO; RACHID, E.; SILVA, A.J.O.; ALMEIDA, JOSIMAR RIBEIRO. PROJETO DE AVALIAÇÃO DE IMPACTOS, PASSIVOS E DANOS AMBIENTAIS NA REGIÃO DE ARACAJU. REVISTA INTERNACIONAL DE CIÊNCIAS, v. 6, p. 109-122, 2016. DOI: https://doi.org/10.12957/ric.2016.21863

[75] LAVINA, L.N.; LINS, G.A.; COSTA, E.; ROCHA, D.C.; RACHID, E.; ALMEIDA, JOSIMAR RIBEIRO. PROPOSTA DE UM PLANO DE RECUPERAÇÃO DE ÁREA DEGRADADA POR ATIVIDADE DE MINERAÇÃO. REVISTA INTERNACIONAL DE CIÊNCIAS, v. 6, p. 123-135, 2016. DOI: https://doi.org/10.12957/ric.2016.25001

[76] CUNHA, ROBERTO RICARDO RACHID SAAB BARBOSA; ARAUJO, GUSTAVO HENRIQUE DE SOUZA; RODRIGUES, MANOEL GONÇALVES; DE ALMEIDA, JOSIMAR RIBEIRO. BIOMETRIA DA SINÚSIA ARBÓREA DE FRAGMENTOS FLORESTAIS DO DOMÍNIO TROPICAL ATLÂNTICO (ILHA GRANDE-RJ). Revista Internacional de Ciências, v. 5, p. 74-82, 2015. DOI: https://doi.org/10.12957/ric.2015.17102

[77] MONTANDON, THAIANE SOARES; CAMELLO, THEREZA CRISTINA FERREIRA; ALMEIDA, JOSIMAR RIBEIRO DE. INDICADORES DE SUSTENTABILIDADE PARA MONITORAMENTO DE PROJETOS DE RECUPERAÇÃO DE ÁREAS DEGRADADAS. SUSTINERE: REVISTA DE SAÚDE E EDUCAÇÃO, v. 3, p. 43-52, 2015. DOI: https://doi.org/10.12957/sustinere.2015.17326

[78] SILVA, TAMARA MAGALHÃES DA; CAMELLO, THEREZA CRISTINA FERREIRA; ALMEIDA, JOSIMAR RIBEIRO DE. IMPACTOS AMBIENTAIS HIDROLÓGICOS OCASIONADOS PELO DESFLORESTAMENTO METROPOLITANO: PETRÓPOLIS, RJ. SUSTINERE: REVISTA DE SAÚDE E EDUCAÇÃO, v. 3, p. 53-64, 2015. DOI: https://doi.org/10.12957/sustinere.2015.17327

[79] RIBEIRO, BIANCA ALVES LIMA; FAVORETO, CARLOS JOSÉ RUFFATO; PEIXOTO, JANICE REZENDE VIEIRA; ALMEIDA, JOSIMAR RIBEIRO DE. ANÁLISE DO PLANO DE GESTÃO AMBIENTAL DE ESTÁDIO DE FUTEBOL NO RIO DE JANEIRO, RJ, BRASIL. Revista Internacional de Ciências, v. 5, p. 2-17, 2015. DOI: https://doi.org/10.12957/ric.2015.19305

[80] ALENCAR, AMANDA SANTOS DE; CAMELLO, THEREZA CRISTINA FERREIRA; ALMEIDA, JOSIMAR RIBEIRO DE. APLICAÇÃO DE TÉCNICA DE APP EM SITUAÇÃO DE DEFLORESTAMENTO NA REGIÃO METROPOLITANA DE PETRÓPOLIS - RJ. SUSTINERE: REVISTA DE SAÚDE E EDUCAÇÃO, v. 3, p. 107-116, 2015. DOI: https://doi.org/10.12957/sustinere.2015.20003

[81] FARIAS, JAIRO FERREIRA LOPES DE; ALMEIDA, SOLANGE MATHIAS DE; SILVA, ELENICE RACHID DA; CAMELLO, THEREZA CRISTINA FERREIRA; ALMEIDA, JOSIMAR RIBEIRO DE. AVALIAÇÃO PÓS-OCUPAÇÃO DO PAVILHÃO PROF. ANTÔNIO FERNANDO RODRIGUES

(UERJ) A PARTIR DA SATISFAÇÃO DOS USUÁRIOS. SUSTINERE: REVISTA DE SAÚDE E EDUCAÇÃO, v. 3, p. 117-127, 2015. DOI: https://doi.org/10.12957/sustinere.2015.20004

[82] LINS, GUSTAVO AVEIRO; BEZERRA, LUIZ GUSTAVO ESCORCIO; MOTA, MAURÍCIO JORGE PEREIRA DA; ROCHA-BARBOSA, OSCAR; ALMEIDA, JOSIMAR RIBEIRO DE. A ECOLOGIA ESTRADA SOB A ÓTICA DO LICENCIAMENTO AMBIENTAL. SUSTINERE: REVISTA DE SAÚDE E EDUCAÇÃO, v. 3, p. 153-160, 2015. DOI: https://doi.org/10.12957/sustinere.2015.20143

[83] GARCIA, VANESSA DA SILVA; XEREZ, ROBERTO DE; LINS, GUSTAVO AVEIRO; CAMELLO, THEREZA CRISTINA FERREIRA; ALMEIDA, JOSIMAR RIBEIRO DE. ANÁLISE DE FUNCIONALIDADE DE BIOINDICADOR AMBIENTAL ATRAVÉS DE ISOTERMAS: Atherigona orientalis (DIPTERA, MUSCIDAE). SUSTINERE: REVISTA DE SAÚDE E EDUCAÇÃO, v. 3, p. 161-178, 2015. DOI: https://doi.org/10.12957/sustinere.2015.20093

[84] LINS, GUSTAVO AVEIRO; RIOS, ELIZABETH DOS SANTOS; PARCIAL, ANDRÉ LUIZ NASCIMENTO; RODRIGUES, MANOEL GONÇALVES; DE ALMEIDA, JOSIMAR RIBEIRO. STRUCTURAL ANALYSIS OF A TROPICAL FOREST ECOSYSTEM. REVISTA INTERNACIONAL DE CIÊNCIAS, v. 4, p. 85-91, 2014. DOI: https://doi.org/10.12957/ric.2014.10505

[85] FARIA, ANDRÉ DE SOUZA; LINS, GUSTAVO AVEIRO; CUNHA, ROBERTO RICARDO RACHID SAAB BARBOSA; RODRIGUES, MANOEL GONÇALVES; DE ALMEIDA, JOSIMAR RIBEIRO. ESTUDO HIDROSSEDIMENTOLÓGICO E DA QUALIDADE DA ÁGUA NA FASE DE CONSTRUÇÃO DA PCH SACRE 2. Revista Internacional de Ciências, v. 4, p. 48-72, 2014. DOI: https://doi.org/10.12957/ric.2014.11688

[86] RODRIGUES, M.G.; Saab, R.R.R; MARTINS, T.P.; PARCIAL, A.L.N.; ALMEIDA, JOSIMAR RIBEIRO DE. EFEITO DA POLUIÇÃO POR DIÓXIDO DE ENXOFRE (SO2) SOBRE BIOINDICADORES HORTÍCOLAS. Revista Internacional de Ciências, v. 4, p. 27-36, 2014. DOI: https://doi.org/10.12957/ric.2014.13834

[87] DE ANDRADE, GILBERTO FUGIMOTO; SANCHEZ, GABRIELA FERNANDEZ; DE ALMEIDA, JOSIMAR RIBEIRO. MONITORAMENTO E AVALIAÇÃO EM PROJETOS DE RECUPERAÇÃO DE ÁREAS DEGRADADAS. Revista Internacional de Ciências, v. 4, p. 13-26, 2014. DOI: https://doi.org/10.12957/ric.2014.13833

[88] PANTOJA DA SILVA, BRENO MAURÍCIO; SILVA CAVALCANTI, PAULINHA PORTO MARIA; RODRIGUES, MANOEL GONÇALVES; DE ALMEIDA, JOSIMAR RIBEIRO. ANÁLISE DO PROCESSO DE LICENCIAMENTO AMBIENTAL NO ESTADO DO RIO DE JANEIRO. Revista Internacional de Ciências, v. 4, p. 83-106, 2014. DOI: https://doi.org/10.12957/ric.2014.13832

[89] PARCIAL, ANDRÉ LUIZ DO NASCIMENTO; RIOS, ELIZABETH DOS SANTOS; SILVA, THAMIRES HENRIQUE TELES DA; ALMEIDA, JOSIMAR RIBEIRO DE. ADHESION MODELS FOR ANALYSIS OF THE TROPICAL ECOSYSTEM DIAMETRIC STRUCTURE. SUSTINERE: REVISTA DE SAÚDE E EDUCAÇÃO, v. 2, p. 18-25, 2014. DOI: https://doi.org/10.12957/sustinere.2014.11804

[90] ALMEIDA, JOSIMAR RIBEIRO DE; LINS, GUSTAVO AVEIRO; RACHID, ELENICE. CÁLCULO DE DANO AMBIENTAL DECORRENTE DE UM DEPÓSITO DE LIXO: ESTUDO DE CASO. SUSTINERE: REVISTA DE SAÚDE E EDUCAÇÃO, v. 2, p. 26-36, 2014. DOI: https://doi.org/10.12957/sustinere.2014.11803

[91] NASCIMENTO, JOZIANE MENDES; MARTINS, TAINÁ PELLEGRINO; ALMEIDA, JOSIMAR RIBEIRO. ENVIRONMENTAL EDUCATION: THE ROAD TO SUSTAINABILITY. SUSTINERE: REVISTA DE SAÚDE E EDUCAÇÃO, v. 2, p. 2-17, 2014. DOI: https://doi.org/10.12957/sustinere.2014.11801

[92] ALMEIDA, J.R.; CASTRO, SILVIA MACHADO; RODRIGUES, M.G. VALORAÇÃO DE DANOS AMBIENTAIS DA GERAÇÃO TERMELÉTRICA: USINA DE SANTA CRUZ/RJ. Revista Internacional de Ciências, v. 2, p. 41-51, 2013. DOI: https://doi.org/10.12957/ric.2012.4938

[93] ALMEIDA, J.R.; CARVALHO, ELIETE PEREIRA; LINS, G.A.; RACHID, R. OVERVIEW OF NOISE POLLUTION IN THE METROPOLITAN REGION OF BELÉM-PARÁ IN 2006. Revista Internacio-

nal de Ciências, v. 2, p. 32-40, 2013. DOI: https://doi.org/10.12957/ric.2012.4929

[94] ALMEIDA, J.R.; MAGNO, PAULO SERGIO DO LIVRAMENTO; LINS, G.A.; RACHID, R.; RODRIGUES, M.G. DIAGNOSIS OF THE ENVIRONMENTAL CONDITIONS OF THE FUELS STATIONS IN GREATER BELEM. Revista Internacional de Ciências, v. 2, p. 24-31, 2013. DOI: https://doi.org/10.12957/ric.2012.4928

[95] ALMEIDA, J.R.; MAIA, MAGDA HELENA DE ARAUJO; SILVA, NATALIA REIS; COSTA, REGILANE CUNHA; LINS, G.A. MANAGEMENT OF THE NATURAL RESOURCES OF THE MUNICIPALITY OF OCARA - CE: AN ANALYSIS ABOUT THE GREEN SEAL GRANT. REVISTA INTERNACIONAL DE CIÊNCIAS, v. 2, p. 14-23, 2013. DOI: https://doi.org/10.12957/ric.2012.4927

[96] ANIZELLI, R.C.M.; LINS, G.A.; ALMEIDA, JOSIMAR RIBEIRO DE; RODRIGUES, M.G. THE USE OF ENVIRONMENTAL INDICATORS BASED ON THE AIR QUALITY INDEX, AS TOOL FOR THE ESTABLISHMENT OF PUBLIC POLITICS. REVISTA INTERNACIONAL DE CIÊNCIAS, v. 3, p. 72-78, 2013. DOI: https://doi.org/10.12957/ric.2013.7061

[97] ALMEIDA, JOSIMAR RIBEIRO DE; RODRIGUES, M.G.; ALMEIDA, S.M.; Saab, R.R.R. Paisagismo e monitoramento ecológico em condomínio inserido em fragmento florestal do domínio Tropical Atlântico. REVISTA INTERNACIONAL DE CIÊNCIAS, v. 3, p. 52-75, 2013. DOI: https://doi.org/10.12957/ric.2013.7064

[98] BAHÉ, J.M.C.F.; GOBBI, C.N.; LINS, G.A.; ALMEIDA, JOSIMAR RIBEIRO DE. Tratamento de efluentes da indústria de Bebidas em Reator Anaeróbio de Circulação Interna (IC). REVISTA INTERNACIONAL DE CIÊNCIAS, v. 3, p. 21-42, 2013. DOI: https://doi.org/10.12957/ric.2013.7065

[99] ALMEIDA, JOSIMAR RIBEIRO DE; SILVA, CARLOS EDUARDO. Análisis -ex-post-facto' del estado consumatório denotativo de los principios de la Declaración del Rio en padrón personal. EDUCATIONIS, v. 1, p. 17-21, 2013. DOI: https://doi.org/10.6008/ESS2318-3047.2013.001.0002

[100] ALMEIDA, JOSIMAR RIBEIRO DE; SILVA, CARLOS EDUARDO; RODRIGUES, MANOEL GONÇALVES. Avaliação dos impactos ambientais do desflorestamento sobre o regime hídrico da região metropolitana de Petrópolis (RJ). Engineering Sciences, v. 1, p. 6-13, 2013. DOI: https://doi.org/10.6008/ESS2318-3055.2013.001.0001

[101] ALMEIDA, JOSIMAR RIBEIRO DE; SILVA, CARLOS EDUARDO; RODRIGUES, MANOEL GONÇALVES. Evaluation of the environmental impacts caused by deforestation in the hydric regimen of the metropolitan region of Petrópolis (RJ), Brazil. Engineering Sciences, v. 1, p. 14-21, 2013. DOI: https://doi.org/10.6008/ESS2318-3055.2013.001.0002

[102] SEIBT, TAÍS CAROLINA; LINS, GUSTAVO AVEIRO; RODRIGUES, MANOEL GONÇALVES; DE ALMEIDA, JOSIMAR RIBEIRO. THE THREAT OF GLOBAL DIMMING AND THE POLLUTION OF ATMOSPHERICH AIR CASE STUDY: GOIÂNIA-GOIÁS-BRAZIL. Revista Internacional de Ciências, v. 3, p. 27-39, 2013. DOI: https://doi.org/10.12957/ric.2013.8180

[103] MONTALDI, FRANCIELEN FERREIRA; LINS, GUSTAVO AVEIRO; CUNHA, ROBERTO RICARDO RACHID SAAB BARBOSA; RODRIGUES, MANOEL GONÇALVES; DE ALMEIDA, JOSIMAR RIBEIRO. MANAGEMENT OF SOLID RESIDUES IN URBAN CENTERS: DIAGNOSIS OF SOLID RESIDUES IN THE MUNICIPALITY OF IBIRITÉ/MG. Revista Internacional de Ciências, v. 3, p. 40-56, 2013. DOI: https://doi.org/10.12957/ric.2013.8181

[104] SILVA, LILY MACIENE DINIZ; CAVALCANTI, YARA TEIXEIRA; LINS, GUSTAVO AVEIRO; CUNHA, ROBERTO RICARDO RACHID SAAB BARBOSA; RODRIGUES, MANOEL GONÇALVES; DE ALMEIDA, JOSIMAR RIBEIRO. THE SECURITY, ENVIRONMENT AND HEALTH POLICY DEFINED FROM AN INITIAL CRITICAL ANALYSIS AND UNFOLDED INTO OBJECTIVES, GOALS AND PROGRAMS: PRACTICAL USAGE AT ONE GAS COMPANY. Revista Internacional de Ciências, v. 3, p. 57-72, 2013. DOI: https://doi.org/10.12957/ric.2013.8184

[105] ARAUJO, G.P.; Almeida, Josimar Ribeiro de. Utilização de indicadores de biodiversidade em relatórios de sustentabilidade de empresas do setor elétrico brasileiro. Revista Ibero-americana de

Ciências Ambientais, v. 4, p. 46, 2013. DOI: https://doi.org/10.6008/ESS2179-6858.2013.002.0003

[106] LINS, GUSTAVO AVEIRO; CAMELLO, THEREZA CRISTINA FERREIRA; ALMEIDA, JOSIMAR RIBEIRO DE. A CIÊNCIA E A EDUCAÇÃO NAS QUESTÕES AMBIENTAIS. SUSTINERE: REVISTA DE SAÚDE E EDUCAÇÃO, v. 1, p. 10-24, 2013. DOI: https://doi.org/10.12957/sustinere.2013.8571

[107] BARROS, DALYA KETTY; SILVA, MARCOS VINICIUS FERREIRA; NAPOLEÃO, RENATA; VIANA, RONAIRA ALINE LIMA; DE ALMEIDA, JOSIMAR RIBEIRO; LINS, GUSTAVO AVEIRO; RODRIGUES, MANOEL GONÇALVES. CONSIDERATIONS ABOUT THE ENVIRONMENTAL IMPACT CAUSED BY EXTRACTING SAND. REVISTA INTERNACIONAL DE CIÊNCIAS, v. 3, p. 76-89, 2013. DOI: https://doi.org/10.12957/ric.2013.7062

[108] TANCREDI, N.S.H.; Almeida, J.R.; LINS, G.A.; GUERRA, A.J.T.; Jorge, M.C.O. USO DE GEOTECNOLOGIAS EM LAUDOS PERICIAIS AMBIENTAIS: ESTUDO DE CASO NO MUNICÍPIO DE JACUNDÁ, PARÁ. Revista Geografar (UFPR), v. 7, p. 9-12, 2012. DOI: https://doi.org/10.5380/geografar.v7i1.21252

[109] ALMEIDA, J.R.; FERREIRA, S.B.; MONTEIRO, A.G.; RODRIGUES, M.G. GERENCIAMENTO DE RESÍDUOS SEMISSÓLIDOS: UM ESTUDO PARA O LABORATÓRIO DE FIXAÇÃO BIOLÓGICA DO NITROGÊNIO. Revista Internacional de Ciências, v. 1, p. 55-28, 2012. DOI: https://doi.org/10.12957/ric.2011.3628

[110] ALMEIDA, J.R.; ALMEIDA, C.A.S; ARAUJO, F.S.; BURLAMAQUI, C.C.B.; LUCENA JR, J.J.G. AVALIAÇÃO DE IMPACTO AMBIENTAL EM UMA MATA CILIAR NA CIDADE DE MANAUS. Revista Internacional de Ciências, v. 1, p. 3-18, 2012. DOI: https://doi.org/10.12957/ric.2011.3625

[111] ALMEIDA, J.R.; CASTRO, SILVIA MACHADO; RODRIGUES, M.G. VALORAÇÃO DE DANOS AMBIENTAIS DA GERAÇÃO TERMELÉTRICA: USINA DE CAMPOS DOS GOYTACAZES/RJ. Revista Internacional de Ciências, v. 2, p. 67-78, 2012. DOI: https://doi.org/10.12957/ric.2012.4129

[112] ALMEIDA, J.R.; VITÓRIA, FLÁVIA CONSTANTINO; RODRIGUES, M.G. ESTIMATIVA DE ESPERANÇA DE VIDA E SOBREVIVÊNCIA DE ATHERIGONA ORIENTALIS. Revista Internacional de Ciências, v. 2, p. 44-49, 2012. DOI: https://doi.org/10.12957/ric.2012.4127

[113] ALMEIDA, J.R.; RIOS, E.; VITÓRIA, FLÁVIA CONSTANTINO; RODRIGUES, M.G. INFLUENCE OF HYDRIC BALANCE ON ENVIRONMENTAL PHYTOINDICATION OF RUDERAL FRAGMENTS. Revista Internacional de Ciências, v. 2, p. 2-17, 2012. DOI: https://doi.org/10.12957/ric.2012.4135

[114] CARVALHO, RENATO ASSIS; CASTRO, SILVIA MACHADO DE; ALMEIDA, JOSIMAR RIBEIRO DE; RODRIGUES, MANOEL GONCALVES. Proteção vegetal de taludes de aterro: o caso da plataforma da Ferrovia Transnordestina, Ceará, Brasil. Natural Resources, v. 2, p. 6-17, 2012. DOI: https://doi.org/10.6008/ESS2237-9290.2012.002.0001

[115] SILVA, CARLOS EDUARDO; SOUZA, FÁTIMA MARIA NOGUEIRA DE; AGUIAR, LAÍS ALENCAR DE; ALMEIDA, JOSIMAR RIBEIRO DE. Análise de riscos como instrumento para sistemas de gestão ambiental. Revista Ibero-Americana de Ciências Ambientais, v. 3, p. 17-41, 2012. DOI: https://doi.org/10.6008/ESS2179-6858.2012.001.0002

[116] CASTRO, SILVIA MACHADO DE; ALMEIDA, JOSIMAR RIBEIRO DE. Dragagem e conflitos ambientais em portos clássicos e modernos: uma revisão. Sociedade & Natureza (UFU. Online), v. 24, p. 519-533, 2012. DOI: https://doi.org/10.1590/S1982-45132012000300011

[117] AQUINO, S.M.F.; DE ALMEIDA, JOSIMAR RIBEIRO; CUNHA, R.R.R.S.B.; LINS, G.A. BIOINDICADORES VEGETAIS: UMA ALTERNATIVA PARA MONITORAR A POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA. REVISTA INTERNACIONAL DE CIÊNCIAS, v. 1, p. 77-94, 2012. DOI: https://doi.org/10.12957/ric.2011.3629

[118] SILVA, L.C.L.A.; SILVA, C.E.; ALMEIDA, J.R. Análise da implementação de um programa de sustentabilidade corporativa no Inmetro. Revista Ibero-Americana de Ciências Ambientais, v. 2, p. 45-58, 2011. DOI: https://doi.org/10.6008/ESS2179-6858.2011.001.0004

[119] SOUZA, F. M. N.; SILVA, C. E.; AGUIAR, L. A.; ALMEIDA, J.R. Proposta para utilização da simulação computacional em análise de risco, avaliação de desempenho e sistemas de gestão ambiental. Revista Ibero-Americana de Ciências Ambientais, v. 2, p. 39-63, 2011. DOI: https://doi.org/10.6008/ESS2179-6858.2011.002.0003

[120] REZENDE, W. S.; GOBBI, C. N.; SILVA, C. E.; ALMEIDA, J.R. Recuperação de voçorocas na zona rural do município de Mineiros (GO): financeiramente viável e ambientalmente sustentável. Revista Ibero-Americana de Ciências Ambientais, v. 2, p. 64-81, 2011. DOI: https://doi.org/10.6008/ESS2179-6858.2011.002.0004

[121] RODRIGUES, M. G.; ALMEIDA, J.R.; BAHÉ, J. M. C. F. Water use in the tropics and subtropics and human health. Scire Salutis, v. 1, p. 41-51, 2011. DOI: https://doi.org/10.6008/ESS2236-9600.2011.001.0004

[122] ROCHA, J.R.M.; LINS, G. A.; DURVAL, A.; DE ALMEIDA, JOSIMAR RIBEIRO. INSECTS AS INDICATORS OF ENVIRONMENTAL CHANGING AND POLLUTION: A REVIEW OF APPROPRIATE SPECIES AND THEIR MONITORING. Holos Environment (Online), v. 10, p. 250, 2010. DOI: https://doi.org/10.14295/holos.v10i2.2996

[123] ALMEIDA, J.R.; SOARES, P. S. M.; AGUIAR, L. A. Avaliação de Impactos Ambientais: estudo de caso. Estudos e Documentos - CETEM, v. 8, p. 3-35, 2008. DOI: http://mineralis.cetem.gov.br/handle/cetem/334

[124] LINS, G. A.; ALMEIDA, J.R. de. Uma analise critica do acidente em Cataguases(2003). REVISTA CIÊNCIAS DO AMBIENTE ON-LINE, v. 3, p. 21-26, 2007. DOI: https://sistemas.ib.unicamp.br/be310/nova/index.php/be310/article/viewFile/88/63

[125] ARAUJO, G. H. S.; ALMEIDA, J.R.; AGUIAR, L. A.; TRINDADE, R. B. E. Orientação para planejamento de ações preventivas em sistemas de gestão ambiental. Texto Didático. Série Planejamento e Gestão Ambiental, v. 5, p. 1-23, 2006. DOI: http://mineralis.cetem.gov.br/handle/cetem/387

[126] ALMEIDA, J.R.; TRINDADE, R. B. E.; SOARES, P. S. M.; ARAUJO, G. H. S. Orientação básica para planejamento de ações preventivas em Sistemas de Gestão. Estudos e Documentos - CETEM, v. 6, p. 56-60, 2006. DOI: http://mineralis.cetem.gov.br/handle/cetem/387

[127] ARAUJO, G. H. S.; AGUIAR, L. A.; ALMEIDA, J.R.; SOARES, P. S. M.; TRINDADE, R. B. E. Seleção de Indicadores de estado e avaliação de sensibilidade dos sistemas naturais às ações antrópicas. Série Gestão e Planejamento Ambiental, v. 1, p. 1-26, 2005. DOI: http://mineralis.cetem.gov.br/handle/cetem/391

[128] TRINDADE, R. B. E.; ARAUJO, G. H. S.; ALMEIDA, J.R. Controle de documentos e da legislação pertinente às organizações na implantação/operação de SGA. Texto Didático. Série Planejamento e Gestão Ambiental, v. 2, p. 1-12, 2005. DOI: http://mineralis.cetem.gov.br/handle/cetem/389

[129] TEIXEIRA FILHO, P.; BARBOSA, O. R.; PAES, V.; RIBAS, S. C.; ALMEIDA, J.R. ECOMORPHOLOGICAL RELATIONSHIPS IN SIX LIZARD SPECIES OF RESTINGA DA BARRA DE MARICÁ, RIO DE JANEIRO, BRAZIL. Revista Chilena de Anatomía (Impresa) (Cessou em 2002. Cont. ISSN 0717-9367 International Journal of Morphology (Print)), Chile, v. 19, n.1, p. 45-50, 2001. DOI: http://dx.doi.org/10.4067/S0716-98682001000100007

[130] ALMEIDA, C. E.; VINHAES, M. C.; ALMEIDA, J.R.; SILVEIRA, A. C.; COSTA, J. Monitoring the domiciliary and peridomiciliary invasion process of Triatoma rubrovaria in the State of Rio Grande do Sul, Brazil. Memórias do Instituto Oswaldo Cruz (Impresso), Rio de Janeiro, v. 95, p. 36-42, 2000. DOI: https://doi.org/10.1590/S0074-02762000000600003

[131] ALMEIDA, C. E.; MARCHON-SILVA, V.; JANE COSTA; ALMEIDA, J.R. Entomological fauna from reserva do Atol das Rocas, RN, Brazil. BRAZILIAN JOURNAL OF BIOLOGY, v. 60, p. 291-298, 2000. DOI: https://doi.org/10.1590/S0034-71082000000200013

[132] CALDAS, A.; ALMEIDA, J.R.; D'ALMEIDA, J. M. Family composition of Muscoidea communities in adjacent areas of secondary tropical forest and pasture field in Rio de Janeiro. DOI: https://doi.org/10.1590/S0101-81751999000300027

[133] D'ALMEIDA, J. M.; ALMEIDA, J.R. Nichos Tróficos em Dípteros Caliptrados no Rio de Janeiro. Brazilian Journal of Biology (Impresso), Rio de Janeiro, v. 58, n.4, p. 563-570, 1998. DOI: https://doi.org/10.1590/S0034-71081998000400004

[134] COSTA, J.; ALMEIDA, J.R.; BRITTO, C.; DUARTE, R.; MARCHON-SILVA, V.; PACHECO, R. S. Ecotopes, Natural Infection and Trophic Resources of Triatoma brasiliensis (Hemiptera, Reduviidae, Triatominae). Memórias do Instituto Oswaldo Cruz (Impresso), Rio de Janeiro, v. 93, n.1, p. 764-772, 1998. DOI: https://doi.org/10.1590/S0074-02761998000100002

[135] CALDAS, A.; ALMEIDA, J.R.; ORNELLAS, N. Elytral Pigmentation and size variation in Phaleria testacea (Coleoptera). The Coleopterists Bulletin, Estados Unidos, v. 50, n.1, p. 5-13, 1996. DOI: https://www.jstor.org/stable/4009251

[136] ALMEIDA, J.R.; XEREZ, R.; CALDAS, A. Dinâmica populacional de quatro espécies de Dysdercus (Hemiptera, Pyrrhocoridae) e a fenologia das plantas hospedeiras. Revista Brasileira de Zoologia (Impresso) (Cessou em 2008. Cont. ISSN 1984-4670 Zoologia (Curitiba. Impresso). DOI: https://doi.org/10.1590/S0101-81751993000200002

[137] ALMEIDA, M. D.; CALDAS, A.; ALMEIDA, J.R. Variação morfométrica e demográfica em Phaleria testacea Say (Coleoptera, Tenebrionidae) de duas praias do Rio de Janeiro. Revista Brasileira de Zoologia (Impresso) (Cessou em 2008. Cont. ISSN 1984-4670 Zoologia (Curitiba. Impresso)), São Paulo, v. 10, n. 1, p. 173-178, 1993. DOI: https://doi.org/10.1590/S0101-81751993000100005

Leite, F. D. P.; ALMEIDA, J. R. Valoração econômica do recurso e do dano ambiental aplicada à quantificação de débito imputado pelo Tribunal de Contas da União. Revista do TCU. Doutrina, n. 105, 2005. DOI: https://revista.tcu.gov.br/ojs/index.php/RTCU/article/view/521/572

[138] CARAPIA, V. R.; COSTA, G. C.; SOUZA, C. P.; VITÓRIO, C. V. A.; SOUZA, E. M.; ALMEIDA, J. R. DE; AYUKAWA, M. L.; MATTA, P. S.; PEREIRA, R. C.; VISTA, R. C. Predição do índice de risco de incêndio e modelagem computacional do comportamento do avanço da frente do fogo no Parque Nacional da Floresta da Tijuca. 1. ed.

Ponta Grossa: Editora AYA, 2025. v. 1. 194 p. DOI: https://ayaeditora.com.br/Livro/37388/

[139] ALMEIDA, RIBEIRO J.; MATTA, P. S.; MORAIS, A. R.; VITÓRIO, C. V. A.; LELACHER, C. D.; AGUIAR, L. A.; PEREIRA, R. C.; GARCIA, V. S.; LEAL, R. F.; LUIZ, T. F. Impactos ambientais urbanos. 1. ed. Piracanjuba: Conhecimento Livre, 2024. v. 1. 76 p. DOI: https://api.conhecimentolivre.org/ecl-api/storage/app/public/L.1048-2024.pdf

[140] ALMEIDA, RIBEIRO J.; SOUZA, C. P.; VITÓRIO, C. V. A.; SOUZA, E. M.; COSTA, G. C.; PEREIRA, R. C.; LEAL, R. F.; BARBOSA, O. R.; LENZ, E. R. S.; LINS, G. A.; AGUIAR, L. A.; CAMELLO, T. C. F. Perícia ambiental arbitral. 1. ed. Ponta Grossa: Editora AYA, 2024. v. 1. 65 p. DOI: https://ayaeditora.com.br/livros/L784.pdf

[141] Aquino, Afonso Rodrigues de (Org.); PALETTA, Francisco Carlos (Org.); ALMEIDA, JOSIMAR RIBEIRO DE (Org.). Vulnerabilidade ambiental. 1. ed. São Paulo: Edgard Blucher LTDA, 2017. v. 1. 112 p. DOI: https://openaccess.blucher.com.br/article-list/9788580392425-337/list#undefined

[142] Aquino, Afonso Rodrigues de (Org.); PALETTA, Francisco Carlos (Org.); ALMEIDA, JOSIMAR RIBEIRO DE (Org.). Risco ambiental. 1. ed. São Paulo: Edgard Blucher LTDA, 2017. v. 1. 134 p. DOI: https://openaccess.blucher.com.br/article-list/9788580392401-338/list#undefined

[142] ALMEIDA, JOSIMAR RIBEIRO DE; VITÓRIO, Cleber Vinicius Akita; AGUIAR, LAÍS ALENCAR DE; SOBRINHO, Guilherme Augusto Nascimento. Licenciamento ambiental e mecanismos de efetivação da participação social no processo de AIA. Meio ambiente: Gestão, preservação e desenvolvimento sustentável. 1. ed.: Editora e-Publicar, 2021, v. , p. 405-416. DOI: 10.47402/ed.ep.c202182026486

[143] Oscar Rocha Barbosa; Patricia Matta; GUROVA, T.; CUNHA, Tatiana; PEREIRA, RAPHAEL COUTO; ILLANA Delman; ALMEIDA, J.R. Taxonomia das paisagens para uso no planejamento ambiental. 1. ed. São Paulo: Editora Científica, 2022. v. 1, p. 300-312. DOI: https://www.editoracientifica.com.br/books/chapter/221211150

[144] ALMEIDA, Josimar Ribeiro de; SILVA, CLEBER VINICIUS AKITA VITORIO; SOUZA, C. P.; AGUIAR, L. A. Avaliação dos impactos ambientais do desflorestamento sobre o regime hídrico da região metropolitana de Petrópolis, RJ. In: Josimar Ribeiro de Almeida, Cleber Vinicius Akita Vitório, Tatiana Santos da Cunha, Patrícia dos Santos Matta, Raphael do Couto Pereira, Tetyana Gurova, Camilo Pinto e Souza, Laís Alencar de Aguiar. (Org.). Avaliação dos impactos ambientais do desflorestamento sobre o regime hídrico da região metropolitana de Petrópolis, RJ. 1ed. Goiânia: Editora Conhecimento Livre, 2022, v. 11, p. 148-156. DOI: https://downloads.editoracientifica.com.br/articles/220609245.pdf

[145] ALMEIDA, J. R. DE. Fontes alternativas de energia. 1ed. São Paulo: Editora Científica Digital, 2022. v. 2, p. 277-288. DOI: https://www.editoracientifica.com.br/books/sociedade-tecnologia-e-meio-ambiente-avancos-retrocessos-e-novas-perspectivas-volume-2

[146] SILVA, C. V. V.; DE ALMEIDA, J.R. Physical-chemical monitoring of the Linhares (ES) and São Mateus (ES) aquatic ecosystem after the breaking of the Fundão Dam, Mariana, Minas Gerais. 1ed. São Paulo: Editora Cientifica Digital, 2022. v. 1, p. 274-287. DOI: https://www.editoracientifica.com.br/books/chapter/211207060

[147] SILVA, C. V. V.; DE ALMEIDA, J.R. Levantamiento de metales pesados en el agua subterránea de la subcuenca del Rio Estrela, Saracuruna, Rio de Janeiro. 1ed. São Paulo: Editora Científica Digital, 2022, v. 1, p. 2540-2553. DOI: https://www.editoracientifica.com.br/books/chapter/211207041

SOBRE OS AUTORES

Josimar Ribeiro de Almeida (autor principal)

FORMAÇÃO PROFISSIONAL: Pós-Doutorado em Tecnologia Ambiental (USP, 2002), Pós-Doutorado em Engenharia Ambiental (UFRJ, 1998), Pós-Doutorado em Saúde Ambiental (FIOCRUZ, 1985), Doutorado em Ciências Biológicas (UFPr, 1983), Mestrado em Ciências Biológicas (UFRJ, 1979), Aperfeiçoamento em Química Bioorgânica (NPPN, 1977), Licenciatura em Ciências Biológicas (UFRJ-FE, 1976), Bacharelado em Genética (UFRJ-IB, 1975), Licenciatura em Ciências Físicas e Químicas (UFRJ-FE, 1974). ATUAÇÃO PROFISSIONAL: Professor-Orientador no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental (UERJ, 2019-2023), Professor-Orientador no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental (UFRJ, 2010-2020), Professor Associado no Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear (USP-IPEN, 2010-2015), Membro (Perito) do Comitê Científico do Observatório Urbano (ONU-UERJ, 2012-2015), Membro (Consultor) da Cátedra de Desenvolvimento Durável (UNESCO-UFRJ, 1998-2008). PRÊMIOS e TÍTULOS: ABIFARMA, BVQi, CRQ-RJ, FAPERJ, IBAPE-RO, IBAPE-MG, PNUMA. PRODUÇÃO CIENTÍFICA TECNOLÓGICA: [240] Artigos Científicos publicados em Revistas Indexadas (WEB SCIENCE 120, SCOPUS 192, SCIELO 348), [49] Livros e Capítulos (UFRJ, BLUCHER, Thex, Bertrand, Moderna, Milennium, E-Papers, MCT, UNIKASSEL, POISSON, Científica), [126] Artigos Científicos (completos) em Anais de Congressos, [32] Técnicas Analíticas, Instrumentais ou Processuais (MCT/UFRJ), [29] Publicações Técnicas de Assessorias ou Consultorias, [3] Softwares com registro (Petrobras/UFRJ), [2] Produtos Tecnológicos patenteados (INPI), [463] Participações em Bancas Acadêmicas (D.Sc., M.Sc., B.Sc., PG) e Concursos, [368] Orientações Acadêmicas (D.Sc., M.Sc., PG, B.Sc., IC), [249] Trabalhos Técnicos.

Camilo Pinto de Souza

Atua diretamente na coordenação e gerenciamento de projetos e programas emdiferentes áreas do Meio Ambiente, Sustentabilidade, ESG/ASG e Eficiência Energética. Amplaexperiência no licenciamento e gestão ambiental com foco no atendimento aosrequisitos legais e definição de estratégias de sustentabilidade para diferentessetores da economia. É Auditor Líder NBR ISO14001, Auditor Líder CONAMA 306e Perito Judicial Ambiental - IEL/IBAPE. Coordena e executa a implantação, avaliação eauditoria de Sistemas de Gestão Ambiental,

Gerenciamento de Projetos, Avaliaçãode Impactos Ambientais, coordenação de Estudos Ambientais (EIA/RIMA, RAS,RAP, RAA, EIV, EVTEA, RCA, PBA, PCA e PRAD) com foco em infraestrutura detransportes (Rodovias, Portos e etc) e Agronegócio, assim como desenvolve estudos nas demais atividades produtivas depequeno, médio e grande porte. Além das responsabilidades como coordenador,exerce atividades como: supervisão e execução dos Programas Ambientais; defesatécnica junto às instâncias governamentais locais, organizações sociais e demais partes interessadas; elaboração de proposta técnicas e comerciais e interface comclientes e fornecedores. Biólogo, Doutor pela (PGCTIA/UFFRJ), Mestre emTecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos (EQ/UFRJ), Especialista emCiências Ambientais. Atualmente é consultor-pesquisador do IVIG/COPPE/UFRJ, UFF/FEC e UERJ/CEMAI desenvolvendo atividades de suporte técnico e cientifico voltadas à temática ambiental e já ministrou aulas como colaborador na UERJ -departamento de Biologia, na Universidade Veiga de Almeida, ex-Diretor Geral das Faculdades Integradas de Jacarepaguá FIJ e Ex-Coordenador Técnico Geral do Fundo da Mata Atlântica - FMA.

Cleber Vinícius Akita Vitorio

Possui Mestrado em Ciências Ambientais e Florestais (UFRRJ) com foco em entomofauna e a sua associação com a recomposição de vegetação nativa, Pós-graduado e especialista em Zoologia (FAMEESP) com foco em manejo e ecologia da avifauna, Pós-graduado e especialista em Geologia (FAMEESP) com foco em Espeleologia, Pós-graduado e especialista em Medicina Veterinária (FAMEESP) com foco em manejo e ecologia da herpetofauna, Pós-graduado e especialista em Medicina Veterinária de Animais Silvestres (FACUMINAS) com foco em manejo e ecologia da mastofauna silvestre, Pós-graduado e especialista em Ecologia (FAMEESP) com foco em manejo e ecologia da ictiofauna marinha e dulcícola, Pós-graduado e especialista em Auditoria e Perícia Ambiental (FACUMINAS) com foco em perícia e investigação de coral-sol (Tubastraea sp.) em embarcações e zonas portuárias, Pós-graduado e especialista em Arquitetura e Cidade (FACUVALE) com foco em estudos de impacto viário, impacto de vizinhança e planejamento urbano, Pós-graduado e especialista em Química Ambiental (FACUMINAS) com foco em análises físico-químicas de águas subterrâneas e especialista em Arqueologia (FAVENI) com foco em antropoespeleologia e nas relações do homem do período paleolítico com a megafauna, Bacharelado em Engenharia Florestal pela Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ), Técnico em Patologia Clínica (UEGS) com foco e concentração na área de bioquímica e medicina tropical, Auditor Interno e Auditor Líder do SGI RAC - ISO 9001:2015, ISO 14001:2015 e ISO 45001:2018 (AQUALUNG). É

diretor executivo e presidente do conselho superior da Helium Corp. Polímata e revisor da Revista Internacional de Ciências da Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ), avaliando artigos científicos relacionados aos temas: história natural, saúde pública, hidráulica, ecologia, zoologia, botânica, espeleologia e toxicologia ambiental. Possui experiência no uso de macroinvertebrados bentônicos como ferramentas de avaliação ecossistêmica e da qualidade da água. Realiza trabalhos no uso da entomofauna, para avaliação da qualidade da restauração florestal, também possui conhecimentos de taxonomia para os grupos recentes de Arthropoda com ênfase em Coleoptera e artrópodes de caverna. Tem experiência em toxicologia ambiental, atuando em temas como, biomagnificação, águas subterrâneas e bioindicadores da qualidade ambiental. Também atua em estudos ecológicos da relação inseto e planta. Tem experiência em fitossociologia e inventário florestal da Mata Atlântica e seu uso no estudo de impactos ambientais e no sequestro de carbono. Possui experiência em licenciamento ambiental, direito administrativo, sequestro de carbono, gestão de projetos arqueológicos, saúde pública e avaliação de impactos ambientais. Possui experiência na Coordenação de projetos de manejo de ictiofauna (ênfase em rivulídeos e ictiofauna de hidrelétricas), herpetofauna, mastofauna, entomofauna e ornitofauna para licenciamento ambiental.

Felipe Affonso Dantas dos Santos

Doutorando em Engenharia Ambiental - (PEA/ UFRJ), (2016-2020). Realizei o Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos (2010) na Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, na área de Licenciamento Ambiental. Graduado em Química Industrial (2006), e especialista em Gestão Ambiental Executiva - MBE pela COPPE - UFRJ (2007). Membro da Câmara Técnica de Meio Ambiente do Conselho Regional de Química III região - RJ (CRQ/ RJ), (2018-2020). Experiência em estudos ambientais (EIA/RIMA, PCA, EAS/RAS, EIV); monitoramento da qualidade da água e auditorias Ambiental, de conformidade legal, avaliação da sustentabilidade, avaliação de fornecedores, due diligence e sistemas de gestão, desde 2008. Adicionalmente realizo assessoria em processos de licenciamento ambiental e avaliações segundo a NBR15.515- Pate 1 - Avaliação preliminar de passivo ambiental. Possuo Certificação de Auditor Ambiental desde Abril 2011, através da empresa RAC/ABENDI N.32224 (validade: 16/01/2021). http://www.abendi.org.br/abendi/default.aspx?c=snqc_consultapublica&ec=declaracao&id=32224.

João Paulo Fernandes de Almeida

É bacharel em Ciências Militares pela Academia Militar das Agulhas Negras (2006), e também em Administração pela Universidade do Sul de Santa Catarina (2012). Possui especializações em Gestão Escolar aplicada à Docência do Ensino Superior, Gestão Operacional, Segurança da Informação, Inteligência e Gestão Estratégicas, Defesa Cibernética e Gestão em Administração Pública. Além disso, possui mestrado em Tecnologias Emergentes na Educação pela MUST University (EUA/2023). Tem experiência na área de Administração, com ênfase em Gestão Pública, Ciência da Informação e Defesa.

Oscar Rocha Barbosa

Possui graduação em Ciências Biológicas pela Fundação Educacional Rosemar Pimentel (1979), mestrado em Histologia e Embriologia pela Universidade Federal do Rio de Janeiro (1989) e doutorado em Sciénce de La Vie - Muséum National D'histoire Naturelle (1997) e Pós-Doutorado em Zoologia pela Universitat de Barcelona (2008/2009). Atualmente é professor Titular do Departamento de Zoologia da UERJ. Coordenador de disciplina de Diversidade Biológica dos Deuterostomados - CEDERJ/ CECIERJ, desde 2004, Coordenador de fauna no projeto institucional da Universidade do Estado do Rio de Janeiro junto a Seobras/RJ de 2011 a 2018, assessor especial da Diretoria de Cooperação Internacional da Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Tem experiência na área de Zoologia, com ênfase em Adaptações e Evolução do Sistema Ósteo Muscular em Tetrapoda, atuando principalmente nos seguintes temas: locomoção, biomecânica, Ecomorfologia, desempenho locomotor, mamíferos, comportamento locomotor, Squamata.

Raphael do Couto Pereira

Graduou-se em Ciências Navais pela Escola Naval (2010). MBA em Gestão Financeira e Controladoria pela Estácio de Sá (2015). Mestre em Defesa e Segurança Civil pela Universidade Federal Fluminense (2017). Tecnólogo pelo curso de Segurança Pública e Social da Universidade Federal Fluminense (2016 - 2019). MBA em Gestão Empresarial Estratégica e Sistemas de Informações pela Universidade Federal Fluminense (2020 - 2022). Integrante do 18º (2014) e 21º (2015) Contingente da Força de Paz das Nações Unidas para a Missão de Estabilização do Haiti (MINUSTAH) nas funções de Comandante de Pelotão e Oficial de Assuntos Civis, respectivamente. Observador Militar e Oficial de Recursos Humanos na Missão das Nações Unidas para o Referendo do Saara Ocidental (2017 - 2018). Coordenador e Instrutor de disciplina na Escola Naval (2019). Atualmente é Capitão

de Corveta (FN) - Corpo de Fuzileiros Naval, Instrutor, Chefe da Divisão de Táticas e Oficial de Operações da School of Leadership and Tactics do Western Hemisphere Institute for Security (2021-2024). Doutorando no Programa de Doutorado da Troy University - EUA. Possui experiência, além de trabalhos publicados, nas áreas de Defesa, Segurança e Gestão Estratégica. Na área acadêmica tem ainda por destaque: Membro permanente do Comitê de Pesquisa 24 - Forças Armadas e Sociedade da International Political Science Association (IPSA); Editor de Seção da Revista Sustinere (Universidade Estadual do Rio de Janeiro); Professor convidado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental (Universidade Estadual do Rio de Janeiro); Professor convidado do Programa de Graduação em Biologia (Universidade Estadual do Rio de Janeiro); Membro do Diretório de Cientistas da Universidade Estadual do Rio de Janeiro e da Universidade Federal do Rio de Janeiro; e Membro do Comitê Científico da Multidisciplinary International Conference of Research Applied to Defense and Security (MICRADS 2023).

Reynaldo Galvão Antunes

Mestre em Sistemas de Gestão Ambiental - Universidade Federal Fluminense -UFF/LATEC (2005),Graduação Bacharelado e Licenciatura em Ciências Biológicas pelaFundação Técnico Educacional Souza Marques - FTESM(1982) Graduação Bacharelado emDireito pela Universidade Estácio de Sá -UESA (2017). Especialização em Gestão deNegócios Sustentáveis - UFF (2004). Auditor Líder ISO 14001 - SGA .Atualmente éDoutorando do Programa de Engenharia Ambiental - PEA/UFRJ, Diretor de SustentabilidadeEMMATECH e Escola Superior de Guerra ESG /CAEPE turma 2024, Curso Superior deDefesa (CSD/ ESG) Turma 2034. Pesquisador do GPGAC (Grupo de Pesquisa do AmbienteConstruído/UFRJ). Atuou como Secretário Técnico CB-38 da Associação Brasileira deNormas Técnicas e Diretor Educacional do Colégio São José da Serra (R.J).Atuou comoInstrutor INMETRO - Meio Ambiente e Consumo Sustentável. Atua principalmente nosseguintes temas: direito ambiental, gerenciamento de projetos sustentáveis, mudançasclimáticas e análise ciclo de vida. ESG Desenvolve pesquisa na área de Gestão Ambientalcom foco em Descomissionamento Sustentável / Escola Politécnica UFRJ. (Texto informadopelo autor).

Tatiana Santos da Cunha

Professora associada e pesquisadora do curso de construção naval da Universidade Estadual do Rio de Janeiro (UERJ). Professora e coordenadora das disciplinas química geral teórica, química experimental e ciências ambientais. Possui graduação em química,

mestrado em Geoquímica Ambiental com estudos em contaminantes de regiões costeiras pela Universidade Federal Fluminense - UFF (2005), doutorado em Engenharia Civil com ênfase em petróleo e gás pela COPPE - Universidade Federal do Rio de Janeiro (2010), pós-doutortado em impactos ambientais de instalações nucleares pelo Instituto de Engenharia Nuclear - IEN, Programa PNPD - CAPES (2011 - 2013). Tem experiência em diagnóstico ambiental das atividades petrolíferas através de análises geoquímicas e modelagem de dispersão de poluentes. Atualmente é bolsista em Desenvolvimento Tecnológico Industrial B e desenvolve pesquisa na área de comissionamento de embarcações, construção naval artesanal e avaliação de impactos ambientais da Indústria de petróleo e gás. (Texto informado pelo autor)

Tetyana Gurova

Possui graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais pelo Instituto Politécnico de Kiev - Ucrânia, doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais pela COPPE - UFRJ e pós-doutorado no Programa de Engenharia Oceânica da COPPE/UFRJ. Atualmente é Professora Associada no Departamento Naval e Pesca da UERJ (Universidade do Estado do Rio de Janeiro) na área de Manutenção e Reparo em Estruturas Navais e Offshore, colaboradora do Laboratório de Tecnologia Submarina da COPPE /UFRJ. Docente permanente do programa de pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais-Mestrado Profissional da UERJ. Procientista do programa Prociência da UERJ. Orientadora no Programa de Prodocência da UERJ. Cientista Nosso Estado pela FAPERJ. Membro do Comitê Técnico Setorial Naval e Off-Shore da ABENDI (Associação Brasileira de Ensaios Não Destrutivos e Inspeção, 2011-2016). Tem experiência na área de Engenharia de Materiais e Metalúrgica, com ênfase em Ensaios não Destrutivos, atuando principalmente nos seguintes temas: análise das tensões residuais por difração de raios-X utilizando equipamento portátil RAYSTRESS e equipamento portátil magnético STRESSVISION. Orienta alunos de mestrado e doutorado. Possui h-index 8 no SCOPUS. Realizou mais de 130 consultorias para as industrias nacionais e do exterior.

ÍNDICE REMISSIVO

A

acetona 23, 138, 147
água subterrânea 209, 210, 211, 215, 217, 223, 224, 228, 229, 230, 231
amostragem 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 209, 210, 211, 212, 215, 216, 217, 220, 221, 222, 223, 224, 225, 228, 230, 231
análise gravimétrica 12, 42, 75, 76
análises 13, 19, 23, 29, 42, 52, 76, 89, 102, 126, 137, 140, 148, 149, 156, 165, 168, 177, 186, 187, 208, 209, 212, 214, 223, 228, 230, 244, 295, 299
análise titrimétrica 12, 42, 90, 91, 92, 93, 106
aparelhagem 14, 160
aquífero 230

B

bacia de drenagem 193

C

campo magnético 16, 180, 181
carbono dos carbonatos 50
cartesianas 204, 205
cartografia 204, 206
composição química 40, 76, 225
condutividade 12, 29, 69, 70, 72, 92, 101, 104, 105, 188, 214
coordenadas 201, 202, 204, 205, 206
cristalização 81, 83
cromatografia 13, 23, 24, 29, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 59, 60, 62, 63, 64, 65, 66, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 85, 89, 104, 110, 111, 156, 275

curva 16, 17, 25, 28, 29, 49, 59, 66, 80, 101, 109, 116, 121, 123, 129, 143, 151, 153, 160, 161, 163, 186, 187, 188, 189
curva gaussiana 59, 109

E

ebulição 50, 52, 53, 55, 57, 58, 77, 83, 85, 86, 87, 89
elemento 13, 20, 26, 39, 75, 81, 88, 97, 113, 126, 127, 128, 172, 174, 177, 190
elementos 15, 16, 26, 27, 30, 51, 60, 75, 88, 89, 97, 110, 126, 127, 150, 167, 172, 173, 174, 177, 178, 179, 190, 192, 202, 203, 244, 269
elementos metálicos 15
elétrica 12, 13, 41, 43, 48, 69, 70, 71, 79, 92, 96, 101, 104, 105, 106, 107, 108, 110, 123, 126, 161, 208, 209, 231
eletricidade 13, 81, 97, 98, 105, 106, 107
eletrificação 44
eletrodo 12, 81, 92, 96, 97, 98, 99, 100, 101, 102, 103, 105, 106, 108, 111, 123, 231
eletrodos 12, 72, 81, 96, 97, 98, 100, 110, 111, 209
eletrogravimetria 12, 82
eletrogravimétrica 81
eletromagnéticos 207
elétrons 15, 81, 93, 105, 113, 114, 122, 123, 130, 140, 166, 173, 177, 179, 181, 182, 183
eluente 66, 68, 70
energia 12, 13, 15, 17, 18, 96, 111, 112, 113, 114, 115, 118, 119, 120, 122, 124, 127, 128, 129, 130, 131, 139, 147, 148, 157, 162, 164, 165, 166, 167, 170, 173, 177, 180, 198, 240, 246, 257, 258, 259, 293
ensaio qualitativo 79
espectrofotômetro 14, 108, 120, 121, 124, 125, 126, 129, 131, 138, 140, 147, 148, 149, 154, 155, 156, 158, 159, 162, 164, 165
espectrometria 13, 14, 16, 59, 60, 126, 177
extração 63, 73, 75, 84, 85, 86, 87, 88, 89

extratibilidade 87
extrato orgânico 87, 88

F

ferramenta 38, 148, 184, 269
fotoelétrica 120, 158, 160, 161
fotoelétricos 135, 137, 163
fotométricos 137
fotoválvula 122

G

geoelétrico 208
geoelétricos 207, 209
geologia 214
gráfico 25, 26, 29, 59, 62, 101, 134, 141, 144, 145, 151, 178, 207

I

índice 7
índice de refração 109, 116, 154, 156
inorgânicos 46, 51, 64, 72, 73, 84, 85, 102, 109, 115, 129, 149, 170, 175, 225
instrumento 13, 14, 16, 25, 28, 29, 40, 42, 52, 101, 108, 120, 121, 131, 132, 138, 142, 147, 148, 151, 156, 157, 158, 161, 163, 165, 166, 168, 176, 177, 180, 181, 188, 189, 288
investigação 11, 13, 16, 33, 48, 213, 224, 295
íons 16, 20, 21, 22, 23, 64, 66, 67, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 81, 82, 92, 93, 97, 99, 101, 102, 105, 109, 111, 122, 138, 163, 167, 173

L

latitudes 204, 235, 238, 240, 241, 245, 257, 258, 259, 261
lençol freático 208, 215, 223, 224, 230, 231
logarítmica 25
longitudes 204
luz 13, 30, 40, 41, 72, 108, 113, 115, 117, 118, 119, 122, 123, 124, 126, 127, 129, 138, 139, 140, 147, 149, 157, 158, 160, 161, 162, 163, 164, 165, 166, 169, 172, 173, 175, 176, 222

M

materiais sólidos 214
material orgânico 51, 192
medidas 25, 28, 30, 40, 52, 65, 98, 122, 140, 158, 162, 164, 165, 170, 176, 177, 207, 209
método 10, 14, 15, 17, 19, 21, 22, 24, 28, 33, 36, 40, 46, 49, 51, 52, 73, 75, 80, 81, 85, 87, 88, 92, 94, 97, 98, 102, 105, 106, 107, 113, 115, 124, 138, 140, 149, 151, 153, 155, 156, 159, 160, 161, 165, 167, 168, 169, 174, 177, 180, 184, 204, 225, 226, 228, 269
métodos analíticos 10, 18, 24, 26, 27, 29, 38, 39, 40, 106, 186
métodos de volatilização 75, 80
molécula orgânica 166
molecular 19, 51, 52, 58, 74, 94, 106, 116, 138, 146, 168, 175, 189
morfogenéticos 197
morfológica 191, 192

N

nêutron 26
nêutrons 16, 24, 26

O

orgânicos 16, 17, 21, 22, 46, 47, 50, 51, 58, 63, 64, 72, 73, 85, 93, 102, 103, 115, 140, 141, 142, 149, 151, 167, 170, 175

organismos 192, 214

P

perímetro 190, 192, 193, 195

ponto de ebulição 50, 52, 53, 55, 85, 87

potenciômetro 40

precipitados 22, 23, 75, 77, 78, 79, 80, 187

procedimentos 14, 15, 17, 19, 20, 21, 22, 31, 38, 42, 50, 51, 72, 85, 88, 101, 102, 105, 137

processo 11, 13, 14, 15, 19, 29, 30, 31, 36, 47, 49, 52, 53, 54, 59, 63, 65, 66, 73, 74, 75, 76, 81, 83, 84, 86, 88, 89, 90, 91, 98, 113, 115, 124, 127, 129, 138, 147, 186, 193, 207, 217, 219, 221, 225, 228, 292

R

radiação 13, 15, 16, 41, 112, 113, 114, 115, 116, 117, 118, 119, 120, 122, 124, 129, 131, 135, 136, 137, 138, 139, 140, 146, 147, 148, 150, 156, 157, 158, 161, 162, 163, 164, 165, 166, 167, 168, 170, 172, 175, 176, 177, 180, 241, 257, 258

radioatividade 14, 16

reagente químico 80

região 13, 72, 88, 113, 114, 119, 120, 121, 122, 123, 124, 135, 140, 147, 149, 158, 170, 185, 234, 235, 241, 242, 252, 258, 259, 266, 271, 286, 293, 296

resíduos 214, 275

resultados analíticos 11, 19, 24, 31, 34

S

sistema 7

sistemas 25, 54, 63, 72, 73, 85, 86, 104, 149, 164, 192, 204, 205, 206, 259, 273, 278, 288, 289, 290, 296

solo 131, 191, 192, 198, 200, 207, 208, 209, 210, 211, 212, 213, 214, 215, 216, 217, 220, 221, 222, 223, 224, 225, 226, 227, 228, 229, 236

solução padrão 12, 42, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 159, 160, 163, 168

solvente 22, 23, 37, 46, 48, 49, 50, 62, 63, 65, 73, 74, 76, 78, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 103, 110, 111, 145, 146, 150, 156, 161, 162, 165, 170, 182, 189

substâncias 11, 14, 17, 19, 21, 22, 23, 30, 39, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 52, 54, 59, 64, 66, 77, 78, 81, 85, 86, 88, 92, 93, 94, 95, 96, 106, 111, 118, 130, 138, 140, 146, 155, 156, 158, 161, 163, 169, 170, 171, 174, 175, 182, 184, 185, 210, 211, 212, 213, 221, 222, 223, 224, 225, 226, 228, 229

T

técnica instrumental 59

técnicas cromatográficas 52

temperatura ambiente 77, 149, 150, 153

topográfica 191, 192, 193, 194, 201, 202, 205

treinamento 18

V

variáveis 25, 35, 189, 190, 191, 192, 194, 198, 199, 200, 234

vegetação 191, 196, 209, 295

voltametria 12, 98, 100

AYA EDITORA
2025