

Universidade de São Paulo
Escola Politécnica, departamento de engenharia química

Rafael Veroneze

Determinação de pH de sistemas de CO₂ supercrítico via
espectrofotometria.

São Paulo
2020

Rafael Veroneze

Determinação de pH de sistemas de CO₂ supercrítico via
espectrofotometria.

Versão original

Dissertação apresentada ao departamento de engenharia
química da Escola Politécnica da universidade de São Paulo
para obtenção do título de Bacharel em engenharia química.

Orientador: Pedro Miguel Vidinha Gomes

São Paulo

2020

Agradecimentos

Primeiramente aos meus pais, pelo amor, carinho, apoio incondicional e todo o ambiente perfeito para que eu pudesse desenvolver esse trabalho de conclusão de curso da melhor maneira possível.

Aos meus colegas, com quem venho trilhando essa trajetória de estudo e amadurecimento pessoal há 5 anos, tornando-os melhores a melhor época da minha vida.

A USP, seu corpo docente, direção e administração que oportunizaram a janela que hoje vislumbro um horizonte superior, eivada pela acendrada confiança no mérito e ética aqui presentes.

Ao meu professor orientador Pedro Vidinha, pela confiança, pelo suporte no pouco tempo que lhe coube, pelas correções e incentivos. Proporcionando-me estudar sobre um tema que sempre tive interesse, fazendo-me apaixonar pela ciência e querer seguir o caminho da inovação científica.

A minha grande querida colega Maria Villegas, que proporcionou todo o suporte técnico, operacional e emocional ao projeto, indicando-me as melhores maneiras de realizar a pesquisa.

E a todos que direta ou indiretamente fizeram parte da minha formação, o meu muito obrigado.

Resumo

O trabalho de conclusão redigido nas páginas subsequentes demonstra a pesquisa realizada para determinação de uma curva que relate o pH da fase aquosa de um sistema rico em gás carbônico em diferentes pressões indicando as diferenças de comportamento dessa característica físico-química quando o dióxido de carbono atinge seu estado supercrítico, através da técnica de espectrofotometria. Foi também desenvolvido também via espectrofotometria e com o uso de solução tampão citrato/ácido cítrico um método de manter o pH constante com o aumento de pressão no sistema e este atingindo seu estado supercrítico.

Palavras chave: pH, espectrofotometria, dióxido de carbono

Abstract

The concluding work written on the following pages demonstrates the research carried out to determine a curve that relates the pH of the aqueous phase of a system rich in carbon dioxide at different pressures indicating the differences in the behavior of this physical-chemical characteristic when the carbon dioxide reaches its supercritical state, through the spectrophotometry technique. It was also developed via spectrophotometry and with the use of a citrate / citric acid buffer solution, a method of keeping the pH constant with the pressure increase in the system and reaching its supercritical state.

Key words: pH, spectrophotometry, carbon dioxide

Listas de figuras

Figura 1 – Gráfico pressão x temperatura mostrando o ponto crítico e a região supercrítico do gás carbônico	9
Figura 2 - Célula de alta pressão	10
Figura 3 – espectro de absorção de azul de brofenol	12
Figura 4 – Espectrofotmetro UV-VIS.	12
Figura 5 - Corte esquemático do arranjo experimental.....	13
Figura 6- A esquerda indicador a 5uM e a direita, a 10uM.....	14
Figura 7 – Espectro completo de azul de brofenol 5 μ M.....	15
Figura 8 – Espectro corrigido.....	16
Figura 9 - Espectros de diferentes soluções 5uM de azul de bromofenol.....	17
Figura 10 - Comparação absorbâncias para diferentes concentrações de azul de bromofenol.	18
Figura 11 – Espectros solução 7,5uM Azul de Bromofenol.....	19
Figura 12 – Espectros da Curva de calibração Azul de Bromofenol 7,5 uM	21
Figura 13 - Curva de Calibração Azul de Bromofenol.....	22
Figura 14 – Espectros gerados durante a obtenção da curva de calibração em 30.07.19	24
Figura 15 - Curva de calibração obtida em 30.07.19.....	24
Figura 16 - Espectros gerados durante a obtenção da curva de calibração em 18.09.19	25
Figura 17 - Curva de calibração obtida em 18.09.19.....	26
Figura 18 - Comparação dados de ambas as curvas de calibração	27
Figura 19 - Solução tampão pH = 2,84	30
Figura 20 - Solução tampão pH = 3,45	31
Figura 21 - Solução tampão pH = 4,06	31
Figura 22 - Solução tampão pH = 4,44	32
Figura 23 - Solução tampão pH = 5,09	32
Figura 24 - Solução tampão pH = 5,52	33
Figura 25 - Solução tampão pH = 5,99	33
Figura 26 - Soluções tampão usadas para obtenção da réplica	35
Figura 27 - Solução tampão pH = 2,53	35
Figura 28 - Solução tampão pH = 3,15	36
Figura 29 - Solução tampão pH = 3,64	36
Figura 30 - Solução tampão pH = 4,00	37
Figura 31 - Solução tampão pH = 4,61	37
Figura 32 - Solução tampão pH = 5,05	38
Figura 33 - Solução tampão pH = 5,54	38
Figura 34 - Espectros gerados em diferentes pressões em 16.07.19	40
Figura 35 - pH x pressão obtida em 16.07.19.....	41
Figura 36 - pH x pressão obtida usando anova curva de calibração construída em 30.07.19	42
Figura 37 - Espectros gerados do experimento realizado em 18/09/2019.....	43
Figura 38 - pH x pressão obtida em 18.09.19.....	44
Figura 39 - Comparação dados das figuras 36 e 38.....	45
Figura 40 - Comparação pH em soluções com diferentes concentrações de azul de bromofenol.	46
Figura 41 - espectros obtidos em diferentes pressões em 25.10.19	48
Figura 42 - pH x pressão obtido em 25.10.19	48
Figura 43 - espectros obtidos em diferentes pressões em 28.10.19	49
Figura 44 - comparação pH x pressão	50

Figura 45 - espectros obtidos em diferentes pressões em 29.10.19	50
Figura 46 - comparação pH x pressão	51
Figura 47 - comparação pH x pressão	52
Figura 48 - Comparação pH x pressão	53
Figura 49 - Azul de bromotimol 160 μ M	59
Figura 50 – Espectro azul de bromotimol 160 μ M.....	59
Figura 51 – Espectro azul de bromotimol 32 μ M.....	60
Figura 52 - Espectros da Curva de calibração Azul de Bromotimol 32 uM	61
Figura 53 - Curva de Calibração Azul de Bromotimol.	62

Listas de Tabelas

Tabela 1 – Tabela indicadores de pH e as suas respectivas cores em seus limites inferiores e superiores.....	11
Tabela 2 – Tabela de indicadores e solução tampão usada em cada intervalo de pH.	11
Tabela 3 – Espectro do visível e seus comprimentos de onda.....	15
Tabela 4 - Absorbâncias de diferentes soluções 5uM de azul de bromofenol	17
Tabela 5 - Comparação absorbâncias soluções 7,5uM Azul de Bromofenol	19
Tabela 6 - Soluções tampões com indicador azul de bromofenol a 7,5 uM usadas para curva de calibração.	20
Tabela 7 - Amplitude dos picos de cada espectro da curva de calibração de azul de bromofenol na região do espectro violeta.....	21
Tabela 8 – Amplitude dos picos de cada espectro da curva de calibração de azul de bromofenol na região do espectro violeta.....	23
Tabela 9 - – Amplitude dos picos de cada espectro da curva de calibração de azul de bromofenol na região do espectro violeta.....	25
Tabela 10 - Comparação dados obtidos em ambas curvas de calibração	27
Tabela 11 - Média desvio relativos.....	28
Tabela 12 - Especificações técnicas das soluções tampão.	30
Tabela 13 - comparação de dados de absorbância entre as pressões inicial e a final em diversas condições de pH	34
Tabela 14 - Comparação de dados de absorbância entre as pressões inicial e a final em diversas condições de pH	39
Tabela 15 - Comparação dados inicial e final.....	45
Tabela 16 - Comparação pH em soluções com diferentes concentrações de azul de bromofenol.	46
Tabela 17 - Comparação do pH de soluções 7,5 uM azul de bromofenol	47
Tabela 18 - Dados obtidos da linha de tendência	53
Tabela 19 - Dados obtidos das linhas de tendência	54
Tabela 20 - Comparação pHs gerados pelas equações médias	55
Tabela 21 - Tabela indicadores de pH e as suas respectivas cores em seus limites inferiores e superiores.....	58
Tabela 22 - Soluções tampões com indicador azul de bromotimol para curva de calibração....	61
Tabela 23 - Amplitude dos picos de cada espectro da curva de calibração de azul de bromotimol em 610 nm.	62

Sumário

1. Objetivo.....	8
2. Introdução	8
3. Materiais e métodos	10
3.1 Materiais.....	10
3.2 Equipamentos.....	10
3.3 Métodos.....	11
3.3.1 Etapa I: Curva de Calibração.....	11
3.3.2 Etapa II: Estudo do pH em sistemas de alta pressão	12
4. Resultados e discussão	14
4.1 Concentração ótima de indicador.....	14
4.1.1 Azul de Bromofenol	14
4.2 Curva de calibração	20
4.2.1 Azul de Bromofenol	20
4.3 Setagem pH sistema reacional	29
4.4 pH x Pressão.....	40
5. Conclusão e Próximos Passos.....	56
6. Referências Bibliográficas.....	57
7. Anexo.....	58
7.1 Azul de bromotimol	58

1. Objetivo

Este trabalho de conclusão de curso tem como objetivo principal a determinação do pH da fase líquida de sistemas contendo CO₂ e água via espectrofotometria utilizando majoritariamente compostos indicadores de concentração hidrogeniônica garantindo assim um entendimento mais completo do comportamento do gás em tal condição. O trabalho também visa verificar a possibilidade de se manter o pH constante independente da pressão de gás carbônico presente a partir do uso de soluções tampão.

A partir dos resultados apresentados inúmeras pesquisas podem ser desenvolvidas no âmbito de fluídos supercríticos culminando em processos inovadores, sustentáveis e de alto rendimento comparados aos empregos atualmente.

2. Introdução

Um fluido supercrítico é qualquer substância que esteja a temperatura e pressão superiores ao seu ponto crítico, ele pode se difundir através de sólidos como se fosse um material gasoso e dissolver inúmeros compostos assim como um líquido. Além disso, perto do ponto crítico, na imagem 1 abaixo está demonstrado o ponto crítico do gás carbônico, pequenas mudanças na temperatura e/ou temperatura resultam em grandes mudanças em suas características físicas como a densidade permitindo configurar precisamente o fluido para que se obtenha melhores resultados durante processos de acordo com o sistema e compostos escolhidos. (Sapkale, G. N., Patil, S. M., Surwase, U. S., & Bhatbhage, P. K. (2010)) [1].

Fluidos supercríticos são adequados como substitutos de solventes orgânicos em variados processos tanto quanto industrias quanto laboratoriais. Gás Carbônico e água são os compostos mais utilizados como fluidos supercríticos, sendo usados na descafeinação do café e geração de energia respectivamente. Sendo o CO₂ comumente usado em extrações de compostos botânicos, devido a sua capacidade de não gerar resíduos tóxicos, sua capacidade de extração pode ser manipulada precisamente apenas com sutis alterações em sua temperatura e pressão.

Fluidos supercríticos vêm sendo efusivamente estudados desde o último século, sendo o primeiro e forte interesse comercial o uso de tolueno supercrítico no refino de petróleo e óleo de xisto na década de 1970. Água supercrítica vendo sendo pesquisada e testada como um método eficiente de destruição de lixo tóxico e como intermediária em sínteses raras e complexas. Todavia a maior parte das pesquisas da última década têm como enfoque as diferentes possíveis aplicações do gás carbônico supercrítico, devido a facilidade atingir seu ponto crítico, evidenciado na imagem 1, que é próximo de 31°C e 75,84 bar de pressão.

Phase Diagram for Carbon Dioxide

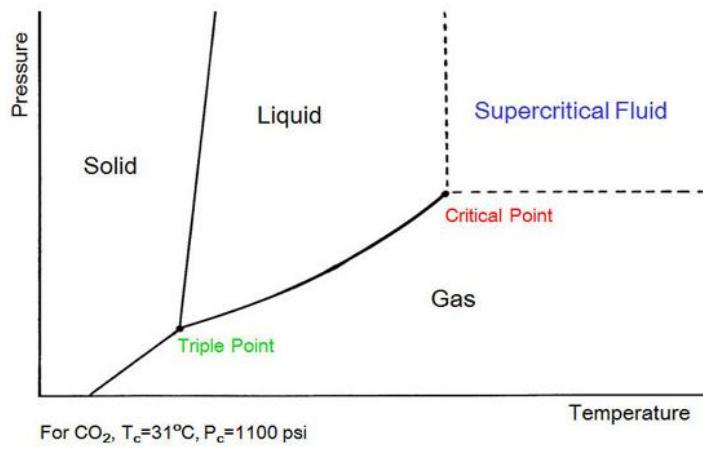


Figura 1 – Gráfico pressão x temperatura mostrando o ponto crítico e a região supercrítico do gás carbônico.

A densidade do CO₂ supercrítico a 200 bar de pressão é semelhante ao do hexano, além disso atua como solvente apolar, sendo capaz de solubilizar triglicerídeos em amostras com contrações destes em até menos de 1% em massa. A maior vantagem do uso de fluidos supercríticos está nos fatos dele ser manipulável a ponto de oferecer o melhor ajuste e eficiência ao processo; e do fato de não gerar resíduos durante a extração. Os maiores exemplos diários e industriais que mostram o poder e eficiência dos fluidos supercríticos são: café descafeinado, manteiga livre de colesterol e carne com redução de gordura.

Tais processos são realizados através da extração por fluidos supercríticos (SFE, supercritic fluid extraction), que podem ser de duas formas: retirar um composto indesejado de um produto ou extrair de uma corrente algo de alto valor agregado. Dióxido de carbono é o fluido supercrítico mais utilizado, ele pode ser modificado através da adição de alguns cosolventes, entre suas qualidades estão os fatos de que ele não é tóxico, alta solubilização de compostos apolares e facilidade de se atingir seu estado supercrítico.

Outra funcionalidade de extrema importância do CO₂ supercrítico está no fato dele ser reagente em reações de hidrogenação, sendo economicamente viável a produção de álcoois apenas a partir do uso de gases carbônico e hidrogênio em condições não extremas, a exemplo está a produção de etanol a partir de CO₂ supercrítico em temperaturas em torno de 40°C e pressão de 250 bar. Gerando um processo sustentável e de grande viabilidade econômica, sendo esse trabalho responsável por analisar e propor melhores condições afim de que a reação acima obtenha elevada eficiência.

3. Materiais e métodos

3.1 Materiais

Os materiais e seus respectivos fornecedores utilizados para o desenvolvimento da pesquisa foram:

- Azul de Bromofenol, Merck;
- Azul de Bromotimol, Merck;
- Ácido Cítrico P.A., Sigma Aldrich;
- Citrato de Sódio P.A., Synth;
- Hidróxido de Sódio P.A., Casa Americana.

3.2 Equipamentos

Os equipamentos e seus respectivos fabricantes utilizados para o desenvolvimento da pesquisa foram:

- Espectrofotômetro UV-VIS Shimadzu 2550;
- pHmetro Mettler Toledo FiveEasy;
- Balança analítica Precisa XR205SM-DR;
- Bomba compressor de gás Teledyne Isco 260D Syringe Pump;
- Célula de alta pressão;
- Válvulas de alta pressão HIP.



Figura 2 - Célula de alta pressão.

A célula de alta pressão utilizada durante o projeto, figura 2, é construída a base de aço inoxidável de alta resistência, suportando pressões de até 400 bar, o seu volume interno é ligeiramente superior a 2mL; e a entrada e saída do caminho óptico são feitas de janelas de safira de 1cm de espessura. A célula também possui reentrâncias na sua face superior para o encaixe de resistência a fim de que possa ser feito um aquecimento uniforme em toda a sua extensão.

3.3 Métodos

3.3.1 Etapa I: Curva de Calibração

A primeira etapa do trabalho consiste na elaboração da curva de calibração de pH em função dos espectros gerados pelo espectrofotômetro a partir de soluções tampões em condições hidrogeniônicas específicas com o auxílio de indicadores de pH.

Para maior detalhamento do procedimento a ser desenvolvido nesta etapa, é necessário listar os reagentes e materiais a serem usados:

- Solução tampão de Citrato, a qual é manufaturada a partir de citrato de sódio e ácido cítrico;
- Indicador Azul de Brofenol;
- Reator de alta pressão;
- Espectrofotômetro UV-VIS.

Tabela 1 – Tabela indicadores de pH e as suas respectivas cores em seus limites inferiores e superiores.

Indicador	Cor a pH baixo	Intervalo de pH	Cor a pH alto
Azul de Bromofenol	amarelo	3.0 – 5.5	violeta

Inicialmente deverá ser determinado as concentrações ótimas a serem utilizadas de indicadores de pH, afim de que seus espectros gerados pelo espectrofotômetro possuam boa resolução em toda a faixa de concentração hidrogeniônica em que atuam.

Determinada as concentrações ótimas de indicador, a curva de calibração poderá ser determinada. O processo de sua construção se dará através da formulação de soluções tampões em pHs específicos, mostrados na tabela 2 abaixo, com o uso do indicador mais adequado a situação, também demonstrado na tabela 2. A solução final então será inserida na célula de alta pressão e realizada seu espectro.

Tabela 2 – Tabela de indicadores e solução tampão usada em cada intervalo de pH.

Indicador de pH	pH	Solução Tampão
Azul de Bromofenol	2,5	Citrato
Azul de Bromofenol	3,0	Citrato
Azul de Bromofenol	3,5	Citrato
Azul de Bromofenol	4,0	Citrato
Azul de Bromofenol	4,5	Citrato
Azul de Bromofenol	5,0	Citrato
Azul de Bromofenol	5,5	Citrato
Azul de Bromofenol	6,0	Citrato

Ao final do processo de determinação espera-se obter uma relação entre a absorbância e o pH de cada solução, assim como na imagem 3 a seguir retirada de [2].

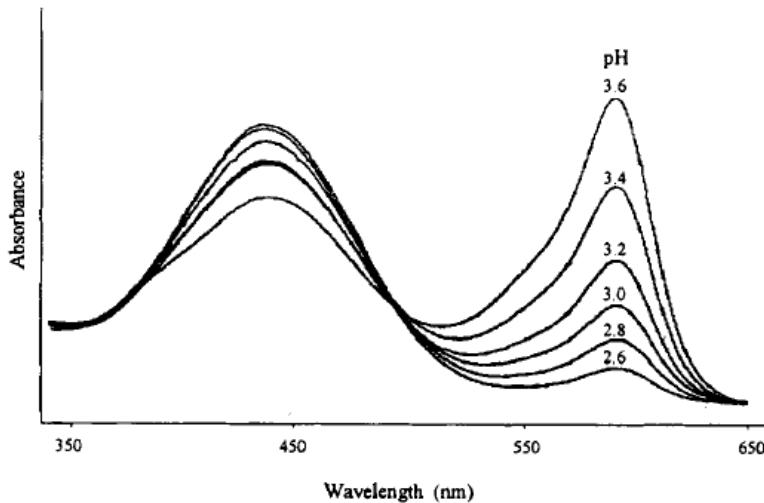


Figura 3 – espectro de absorção de azul de brofenol.

3.3.2 Etapa II: Estudo do pH em sistemas de alta pressão

Determinada a curva de calibração, que indica claramente uma relação entre o pH da solução, obtida a partir de uma solução tampão e um composto indicador; e o comprimento de onda obtido a partir dela em ensaios de espectrofotometria UV-VIS, a próxima etapa consiste em avaliar o comportamento do pH em sistemas de alta pressão assim como também avaliar a interação entre soluções tampões, com o aumento de CO₂ injetado no meio.



Figura 4 – Espectrofotômetro UV-VIS.

Em suma, dois estudos diferentes da correlação do pH em sistemas de alta pressão serão realizados:

O primeiro identificará o comportamento do pH nos sistemas de alta pressão, verificando de que forma ocorre a acidificação do meio devido a dissolução de gás

carbônico na fase aquosa e se o fato do CO₂ entrar no seu estado supercrítico interferirá na acidificação do meio, para a quantificação desse fenômeno, soluções contendo apenas indicador de pH azul de bromofenol serão inseridas na célula de alta pressão e então injetado dióxido de carbono até que a pressão manométrica atinja valores próximos a 250 bar, a cada inserção de gás, uma medida de espectrofotometria será feita, podendo ver claramente o efeito do aumento da concentração de gás carbônico causa no espectro gerado.

O segundo visa verificar a possibilidade do pH se manter constante independente da pressão ou até quando o CO₂ se encontra no seu estado supercrítico através do uso de soluções tampão. O procedimento experimental a ser realizado é exatamente igual ao do primeiro estudo, porém a solução usada possui a diferença da adição dos compostos tamponantes em relação ao do primeiro que só possuía água desmineralizada e indicador de pH.

A figura 5 abaixo mostra o diagrama de fluxo do aparato experimental, que consiste em uma bomba que pressuriza o CO₂ para seu estado líquido, devido a maior facilidade do transporte nessa condição, antes do gás adentrar a célula de alta pressão duas válvulas atuam para controlar o fluxo de gás na linha e garantir que apenas a quantidade de dióxido de carbono adentre o sistema. A célula de alta pressão é mantida a 40°C, pois a esta temperatura a pressão do ponto crítico do gás é de cerca de 70 bar, o que é facilmente atingível, o meio também dota da presença de um manômetro para determinação da pressão interna do sistema; e a partir do momento que a pressão interna do sistema atinge o equilíbrio o espectrofotômetro é acionado.

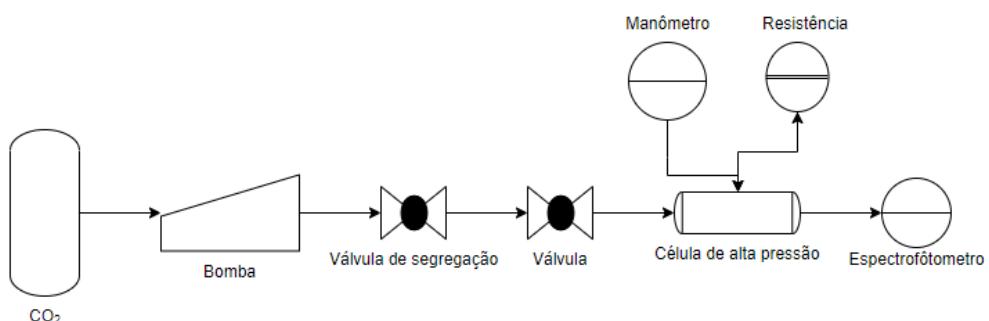


Figura 5 - Corte esquemático do arranjo experimental.

Em resumo, o procedimento experimental realizado em ambos estudos consiste em: preencher completamente a célula de alta pressão com a solução desejada, aquecer e manter a temperatura do sistema a 40°C, injetar gás carbônico em pequenas quantidades e em cada momento de estabilização da pressão devido ao equilíbrio acionar o espectrofotômetro, realizando diversos espectros até que a pressão interna do sistema atinja 250 bar.

4. Resultados e discussão

4.1 Concentração ótima de indicador

4.1.1 Azul de Bromofenol

O primeiro desafio a ser superado durante o trabalho foi determinar a concentração ótima de indicador de pH, a fim de que a resolução do espectro gerado tivesse boa resolução e picos bem desenvolvidos. Devido à maior disponibilidade de reagente e de dados publicados, os testes foram realizados com o indicador azul de bromofenol. De acordo com [2] um valor ótimo de concentração a ser usado deste indicador é em torno de $1,54 \cdot 10^{-3} \text{ % (m/m)}$, valor que em concentração molar é:

$$[\text{azul de brofenol}] = \frac{1,54 \cdot 10^{-3} \text{ g}}{669,96 \text{ g/mol} \cdot 0,1 \text{ L}} = 22,98 \mu\text{M}$$

O valor indicado por [2] mostrou-se extremamente alto para um espectro de boa resolução no espectrofotômetro usado durante este trabalho. Descartado o dado gerado pela referência, iniciou-se testes com soluções em 3 concentrações molares diferentes: $10 \mu\text{M}$, $5 \mu\text{M}$ e $2 \mu\text{M}$. Na imagem 6 a seguir, estão soluções com concentrações de $5 \mu\text{M}$ (esquerda) e $10 \mu\text{M}$ (direita).



Figura 6- A esquerda indicador a $5 \mu\text{M}$ e a direita, a $10 \mu\text{M}$.

Dentre as 3 opções possíveis, a que gerou um espectro de alta resolução e picos bem desenvolvidos foi a de $5 \mu\text{M}$, espectro mostrado abaixo na figura 7 com a legenda “ $5 \mu\text{M} 30.10.2018$ ”. Com o objetivo de estudar o efeito da luz natural sobre a solução, a fim de que uma mesma solução “mãe” de maior concentração possa ser usada diversas vezes para economia de reagentes, foi deixado uma solução de $10 \mu\text{M}$ em exposição a

luz natural por 10 dias e partir desta diluiu-se uma solução de $5\mu\text{M}$, da qual gerou-se um espectro que está representado na imagem 7 abaixo com a legenda “ $5\mu\text{M}$ 10.11.2018”.

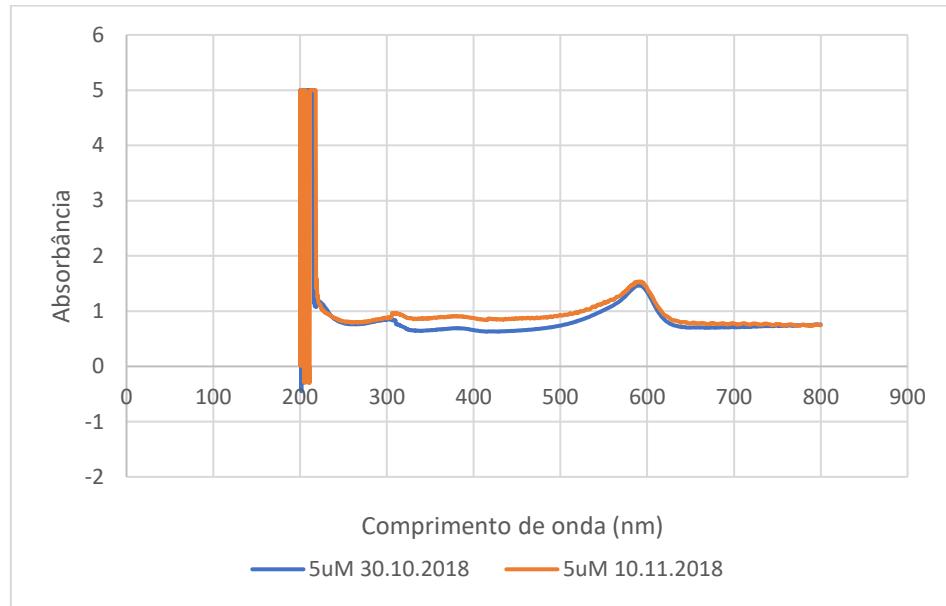


Figura 7 – Espectro completo de azul de brofenol $5\mu\text{M}$.

Ao analisar o gráfico acima, nota-se que há picos de grande intensidade na região de 200nm, região do ultra-violeta, isso ocorre devido ao fato dessa ser a região de radiação eletromagnética que as janelas de safira presentes no reator absorvem energia. Portanto essa região não deve ser incluída no tratamento de dados.

Tabela 3 – Espectro do visível e seus comprimentos de onda.

Cor	Comprimento de onda	Frequência
Vermelho	~ 625 - 740 nm	~ 480 - 405 THz
Laranja	~ 590 - 625 nm	~ 510 - 480 THz
Amarelo	~ 565 - 590 nm	~ 530 - 510 THz
Verde	~ 500 - 565 nm	~ 600 - 530 THz
Ciano	~ 485 - 500 nm	~ 620 - 600 THz
Azul	~ 440 - 485 nm	~ 680 - 620 THz
Violeta	~ 380 - 440 nm	~ 790 - 680 THz

Retirando a região de absorção pelas janelas de safira do reator, obtemos o seguinte gráfico de decaimento do espectro devido a exposição a luz natural:

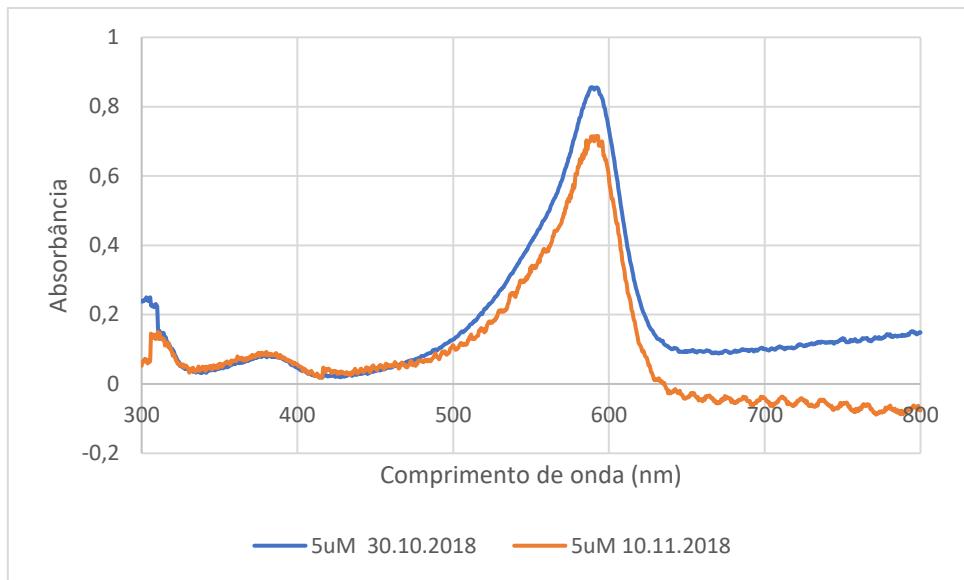


Figura 8 – Espectro corrigido.

Analisando o gráfico acima, percebe-se que o espectro do dia 10.11.2018 possui maior quantidade de ruídos, porém isso é um fator gerado pelo aparelho. Comparando inicialmente quantitativamente os espectros gerados, percebe que ambas as curvas atingiram seu pico mais alto no mesmo comprimento de onda (595nm), sendo o valor da ordenada nessa abscissa para cada curva:

- Abs = 0,85262; para a solução de 30.10.2018
- Abs = 0,71423; para a solução de 10.11.2018

Obtendo assim um desvio relativo de:

$$Desvio = \frac{(0,85262 - 0,71423)}{0,85262} = 16,23\%$$

De acordo com o desvio calculado acima pode-se inferir que o valor não é desprezível, determinando que a melhor prática é realizar todo processo da reta de calibração em um mesmo dia e com uma mesma para que não exista qualquer perda de coloração e consequentemente redução dos picos de absorbância ou até seu deslocamento.

Todavia a reproduzibilidade dessas curvas de 5μ é de extrema dificuldade, como vemos na tabela 4 e gráfico, figura 9, abaixo em que as diferentes vezes que foram fabricadas soluções nessa concentração encontramos absorbâncias discrepantes o suficiente para eliminarmos os dados anteriores e recomeçar o trabalho desde o início novamente:

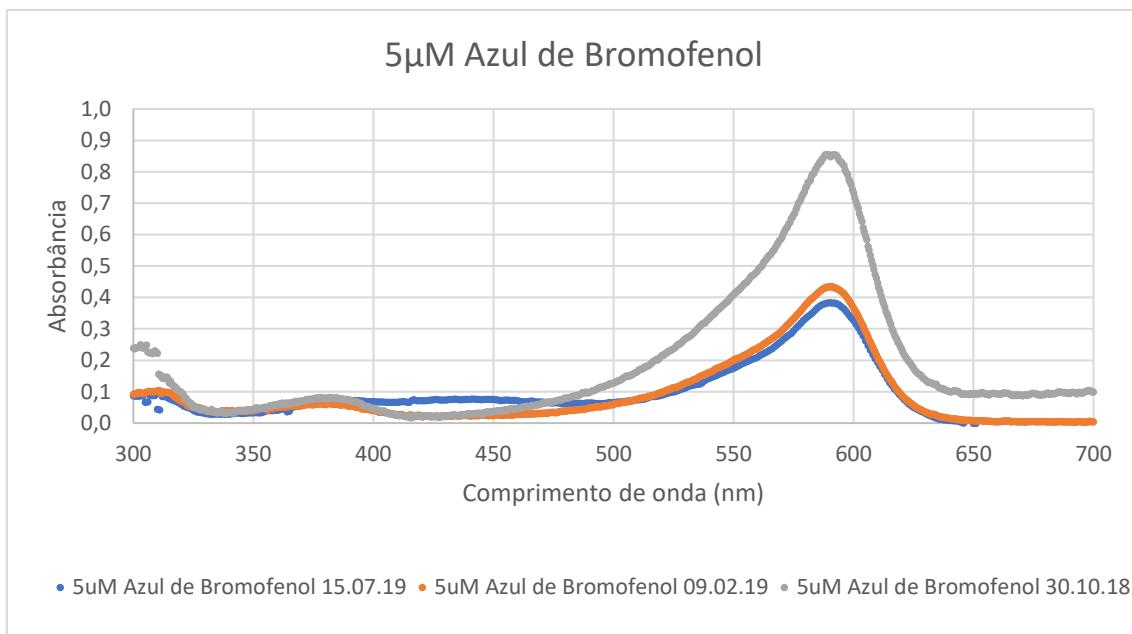


Figura 9 - Espectros de diferentes soluções 5uM de azul de bromofenol

Tabela 4 - Absorbâncias de diferentes soluções 5uM de azul de bromofenol

Data de fabricação	Abrsorbância em 591nm	Desvio Relativo em relação a média (%)
30/10/2018	0,85262	53,12
09/02/2019	0,43462	21,94
15/07/2019	0,383160	31,18

Analizando a tabela 4 e o gráfico 9 acima podemos concluir que a primeira hipótese de que a concentração de 5 μ M seria a escolha mais adequada para o seguimento do trabalho é inválida, pois as duas réplicas realizadas posteriormente a 30/10/2018 apresentaram desvio relativo de cerca de 50% em relação a primeira, portanto o espectro da solução a 5 μ M é estatisticamente mais confiável e próximo as soluções fabricadas em 09/02/2019 e 15/07/2019, que possuem comportamentos semelhantes.

Todavia estas não apresentam valores na faixa do espectro da coloração azul adequados para a realização do trabalho, pois para estas soluções o valor da absorbância para o pico de 591nm deveriam ser entorno do valor 1,0; pois ao realizar o procedimento de determinação do pH do sistema em estado supercrítico espera-se pHs ácidos, portanto a cor apresentada pelo sistema deixaria de ser azul/violeta para adquirir cores mais próximas do amarelo, que possui uma tonalidade mais fraca que aquela, o que geraria espectros com picos de baixa amplitude, gerando curvas de baixa resolução.

Portanto, um novo estudo da determinação da concentração de indicador de pH a ser usada durante o projeto foi conduzida. Diversas concentrações foram testadas, desde 0,1 μ M até 24,0 μ M, esta próximo do valor utilizado em [2], o gráfico abaixo apresenta os espectros gerados para diferentes concentrações de azul de bromofenol.

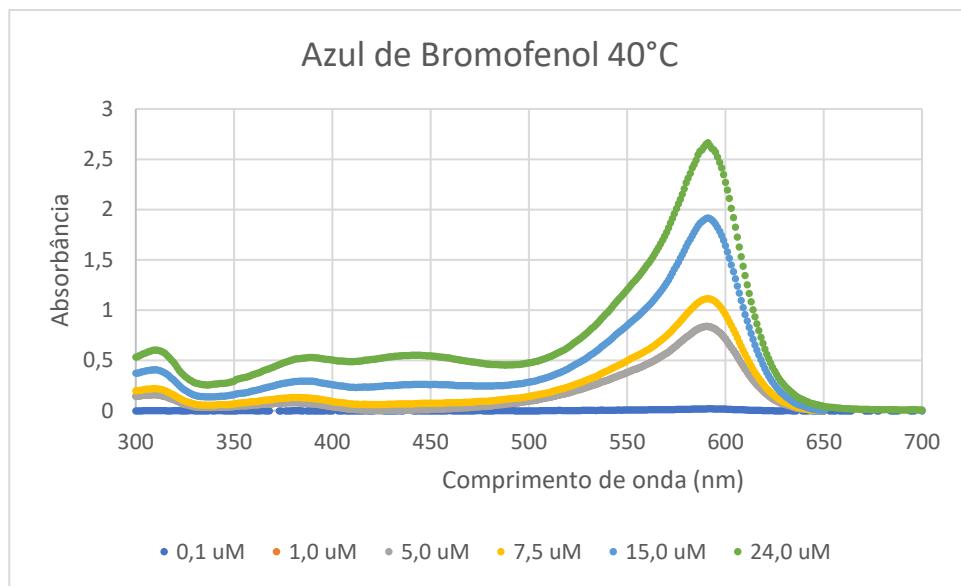


Figura 10 - Comparação absorbâncias para diferentes concentrações de azul de bromofenol

Todo o teste capturado acima na figura 10 foi realizado com as soluções a 40°C, visto que essa será a temperatura usada para determinação do pH da fase líquida do CO₂ em condição supercrítica, essa temperatura foi escolhida em função do diagrama de fases do gás carbônico, figura 1, em que temperaturas acima de 31°C e pressões acima de 76 bar, o componente em questão atinge seu estado de supercrítico.

De acordo com [12], os valores mais precisos de absorbância são os que estão dentro do intervalo de 0,1 a 1,0; visto que a absorbância é o logaritmo da transmissão (T) da luz através de uma amostra. Transmissão é a razão entre a intensidade da luz transmitida através da amostra (I) e a intensidade da luz transmitida através de um espaço em branco (I₀), então absorbância = $\log(I_0 / I)$. Para uma absorbância de módulo igual a 2, a transmitância é de 1%, o que significa que 99% da luz disponível está sendo bloqueada (absorvida) pela amostra, enquanto que para uma absorbância de módulo igual a 3, a transmitância é de 0,1%, ou seja, 99,9% da luz disponível está sendo bloqueada (absorvida) pela amostra, logo essas faixas estão fora da faixa significativa da maioria dos espectrofotômetros.

Portanto ao analisar o gráfico disposto acima, figura 10, é possível decidir com clareza que a concentração que gera picos de alta resolução e obedece às métricas descritas acima é a solução contendo 7,5 μM de azul de bromofenol.

O gráfico abaixo, figura 11, compila diferentes réplicas de diferentes soluções a 7,5 μM mostrando que os valores encontrados são constantes determinando assim categoricamente a definição da concentração de azul de bromofenol a fim de dar continuidade ao projeto.

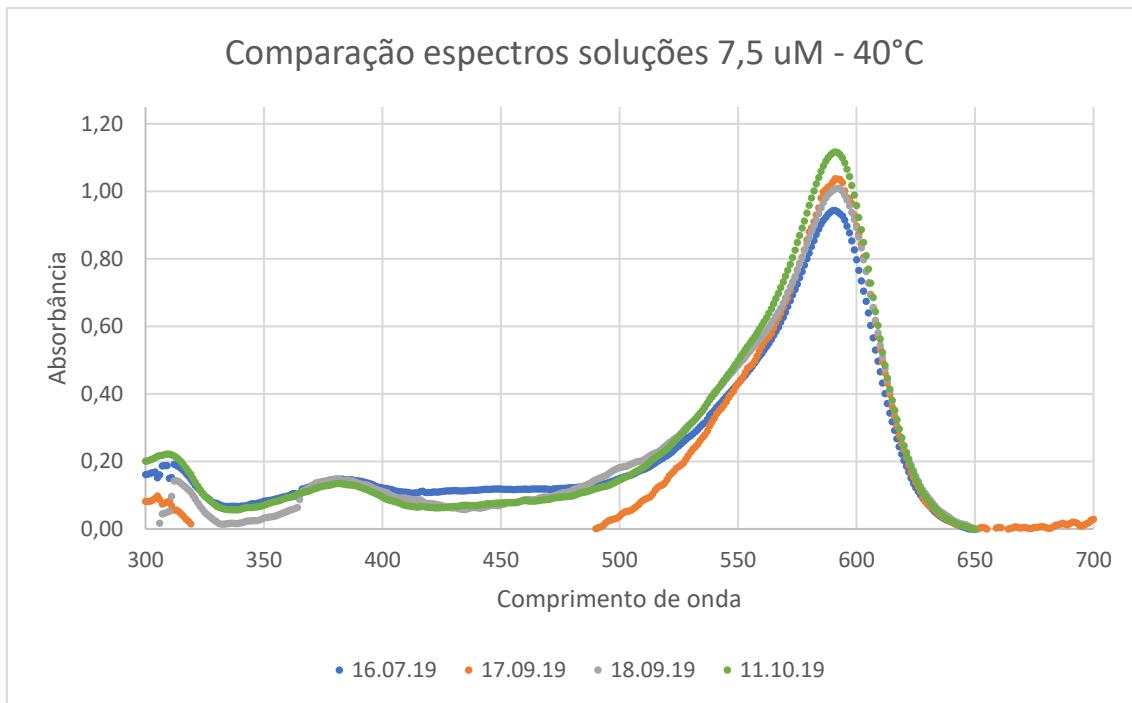


Figura 11 – Espectros solução 7,5uM Azul de Bromofenol

Comparando o valor de absorbância obtido para os picos de maiores amplitudes temos:

Tabela 5 - Comparação absorbâncias soluções 7,5uM Azul de Bromofenol

Espectro	Absorbância em 591nm	Desvio Relativo em relação a média (%)
16/07/2019	0,943980	8,10
17/09/2019	1,03772	1,03
18/09/2019	1,00931	1,73
11/10/2019	1,11755	8,80

Analizando as tabelas 4 e 5, percebe-se que os desvios em relação à média são inferiores para soluções de concentração 7,5 μM, inferiores à 10%, do que para 5,0 μM, superiores a 20%. Tal extrema discrepância pode ser explicada por alguns fatores:

- A célula de alta pressão quando colocada dentro do espectrofotômetro possui certa mobilidade, visto que não é um acessório oficial da máquina, portanto como qualquer movimentação durante a obtenção dos dados pode resultar maiores interferências em soluções de concentração 5 μM do que em de 7,5 μM, já que aquela por ter uma quantidade menor de azul de bromofenol pode ser mais sensível a variações do meio reacional.
- Como já dito acima a solução de 5 μM por ter menor quantidade indicador de pH pode ter maiores variações nos resultados apresentados de acordo com alterações no meio reacional, isso também, pode ser aplicado ao processo de fabricação das soluções, as quais são obtidas a partir de diluição de amostras com maiores

concentrações, portanto qualquer desvio mínimo no processo de diluição pode ter causado as grandes divergências encontradas nos espectros apresentados na figura 9 e na tabela 4. Ou seja, uma solução com concentração 5,2 μM pode gerar espectros mais discrepantes aos obtidos a 5,0 μM do que uma de 7,3 μM em comparação com uma de 7,5 μM .

Em conclusão, decidiu-se que a concentração ótima de azul de bromofenol a ser utilizada no desenvolvimento do projeto é 7,5 μM .

4.2 Curva de calibração

Assim como dito na sessão de materiais e métodos experimentais a curva de calibração, será realizada em duas etapas distintas, baseadas nos indicadores de pH a serem usados: azul de Bromofenol e Azul de Bromotimol.

4.2.1 Azul de Bromofenol

Com a concentração de azul de bromofenol definida em 7,5 μM , foram manufaturadas soluções tampões de citrato de sódio/ácido cítrico com pHs entre 2,0 e 6,0 a partir de uma solução matriz de 10 μM , mostradas na tabela 6 abaixo:

Tabela 6 - Soluções tampões com indicador azul de bromofenol a 7,5 μM usadas para curva de calibração.

Soluções de azul de bromofenol a 7,5 μM utilizadas na determinação da curva de calibração						
2,84	3,45	4,06	4,44	5,09	5,52	5,99

Com as soluções já fabricadas, todas foram submetidas ao estudo no espectrofotômetro a temperatura de 40°C, os espectros gerados estão dispostos na figura 12 abaixo:

A temperatura de 40°C foi definida de acordo com a figura 1, visto que, a essa temperatura em pressões superiores a 70 bar já há a presença de gás carbônico no estado supercrítico. A fim de que se construísse uma curva de calibração mais precisa as soluções foram submetidas a aquecimento até 40°C, visto que o processo de obtenção do pH em função da pressão é realizado a esta temperatura. Então para não introduzir a temperatura como uma fonte de incerteza, o processo de obtenção da curva de calibração foi realizado a 40°C.

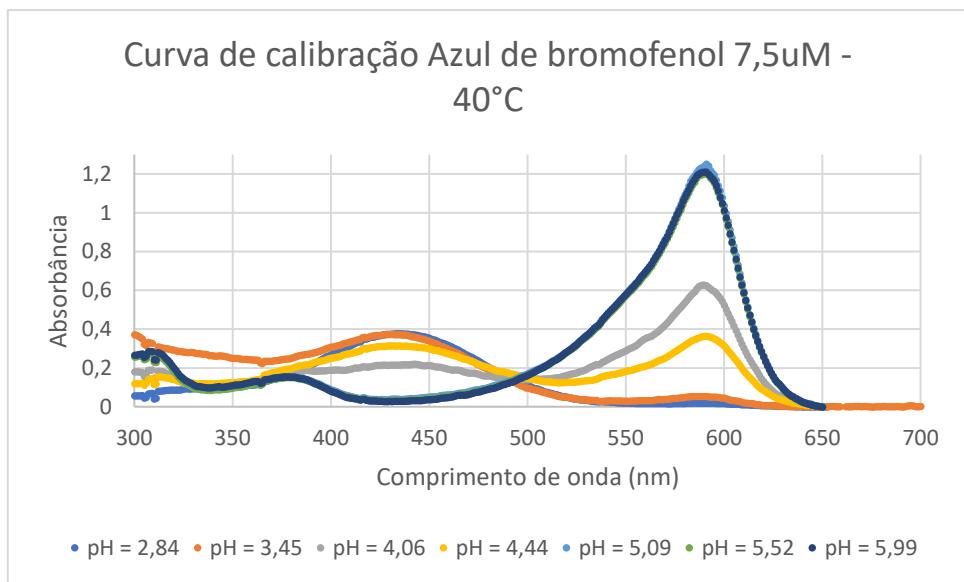


Figura 12 – Espectros da Curva de calibração Azul de Bromofenol 7,5 uM

Analizando os espectros acima percebe-se que os picos das regiões amarelo e violeta do visível estão bem resolvidos e há sobreposição de espectro apenas em espectros com pHs superiores a 5,00; o que indica que a partir desse ponto a solução de indicador de pH já atingiu seu ponto máximo de diferenciação de concentração hidrogeniônica a partir da cor, portanto todas as soluções com valores abaixo ao descrito anteriormente estão aptas a pertencer a curva de calibração. O que corrobora com as informações técnicas descritas na SDS (Safety Data Sheet) do indicador de pH Azul de Bromofenol [7], a qual informa que o espectro de pH de atuação desse composta é de 3,0 até 5,5; abaixo do primeiro valor a amostra apresenta coloração amarela e acima do segundo valor, violeta.

Devido ao fato de que o pico do comprimento de onda do violeta estar mais definido, ou seja, com amplitudes e suas diferenças maiores entre as diferentes amostras, a curva de calibração será determinada apenas a partir da amplitude do pico nessa região do espectro.

Portanto, analisando quantitativamente todos os espectros presentes na figura 12, as amplitudes dos picos foram coletadas da região da coloração violeta de cada amostra, a tabela 7 abaixo apresenta os valores obtidos:

Tabela 7 - Amplitude dos picos de cada espectro da curva de calibração de azul de bromofenol na região do espectro violeta.

pH	2,84	3,45	4,06	4,44	5,09	5,52	5,99
Amplitude picos da região do violeta	0,01932	0,05372	0,62426	0,36507	1,25126	1,20299	1,21023

Reorganizando os dados da tabela 7 em um gráfico, temos a figura 13 a seguir:

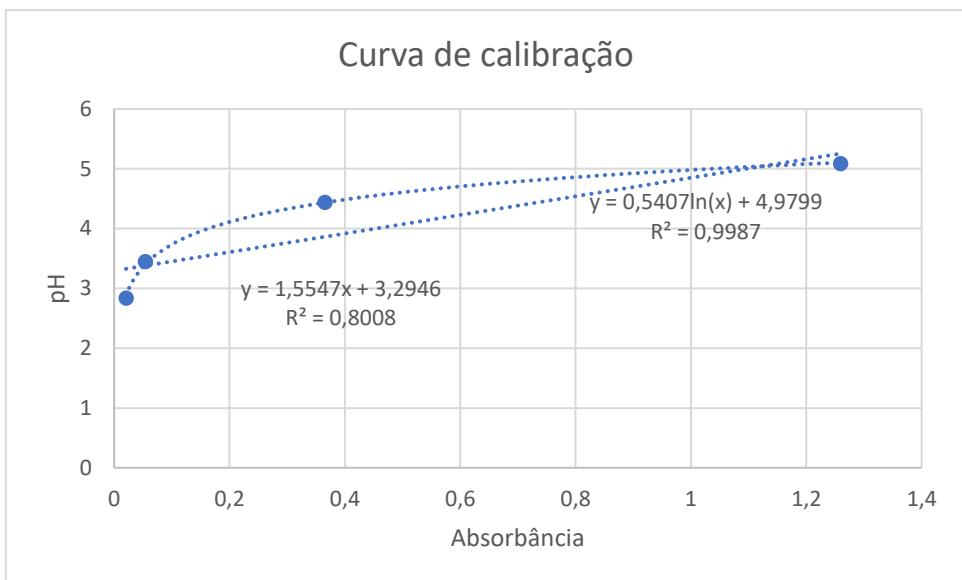


Figura 13 - Curva de Calibração Azul de Bromofenol.

Com os dados dispostos no gráfico acima, foi possível perceber algumas incongruências nos resultados apresentados.

A absorbância da solução de pH = 4,44 ser inferior a encontrada na de pH = 4,06; o que desafia o comportamento do indicador azul de bromofenol, portanto para o melhor “fitting” da linha de tendência o dado da solução de pH = 4,06 foi excluído, assim como os dados das de pH = 5,52 e pH = 5,99; já estes foram retirados da seleção de pontos para a linha de tendência, devido a saturação da solução tampão, visto que as absorbâncias desses pontos são estatisticamente iguais.

Observa-se que o comportamento da linha de tendência polinomial ter uma aderência extremamente superior a retilínea, R^2 daquela é de 98,05% enquanto desta é de 80,27%. O que está em completo desacordo com a teoria descrita pela Lei de Beer [11]; pois por se tratar de um sistema muito diluído, pHs entre 2,5 e 5,5; e a concentração hidrogeniônica estar diretamente relacionada a mudança de coloração da solução, esperava-se que a curva fosse ter comportamento linear previsto por [11] e não polinomial como a descrita no gráfico acima da figura 13:

Lei de Beer para soluções muito diluídas:

$$Abs = \varepsilon \cdot b \cdot [C]$$

Onde:

- Abs; a absorbância registrada;
- ε , a absorvidade molar da solução;
- b, a distância percorrida pelo feixe de luz dentro da amostra;
- [C], concentração de soluto.

Pelo fato de a prática estar em completa discordância com a teoria mostrou-se necessário avaliar os possíveis motivos que culminaram nesse resultado, mitigá-los a fim de que uma nova curva de calibração pudesse ser obtida. As razões que possuem maior probabilidade de ter influenciado o resultado apresentado são:

- Movimentação da célula de alta pressão durante o experimento, como já dito anteriormente o sistema não é um acessório homologado pelo fabricante do espectrofotômetro, logo ela pode apresentar pequenos movimentos dentro do equipamento, que podem alterar o caminho óptico e com isso o valor da absorbância obtido altera-se.
- Alteração na quantidade de luz presente dentro espectrofotômetro, como já dito anteriormente a célula de alta pressão não é um acessório do equipamento, então para bloquear a entrada de luz é usado tecidos de cortina blackout preto, portanto ao manipular a célula de alta pressão para injeção de CO₂ os tecidos para o bloqueio de luz podem ter se movimentado possibilitando a entrada de luminosidade indesejada na câmara do espectrofotômetro, o que gera interferência no processo de obtenção da absorbância da amostra.

Portanto, devido ao fato de absorbâncias desconexas e comportamento não retilíneo, uma nova curva de calibração teve de ser elaborada. Esta que foi realizada a partir da mesma solução matriz de azul de bromofenol 10 µM que originou a curva de calibração discutida acima.

O processo da obtenção da nova curva de calibração foi idêntico ao realizado na discutida previamente, todavia nessa nova tentativa, todas as soluções tampão de ácido cítrico e citrato de sódio dihidratado foram manufaturadas no mesmo dia, portanto garantiu-se que: o arranjo físico, calibração do pHmetro e a leitura do branco fossem o mesmo durante a aquisição dos dados, mitigando os possíveis pontos de interferência levantados acima. Na tabela 8 e figura 14 abaixo, estão os dados dos pHs utilizados e as suas respectivas absorbâncias na região do espectro violeta.

Tabela 8 – Amplitude dos picos de cada espectro da curva de calibração de azul de bromofenol na região do espectro violeta.

pH	2,53	3,05	3,51	3,97	4,51	4,98
Absorbância Máxima região azul	0,02399	0,13619	0,39161	0,63930	1,01554	1,19266

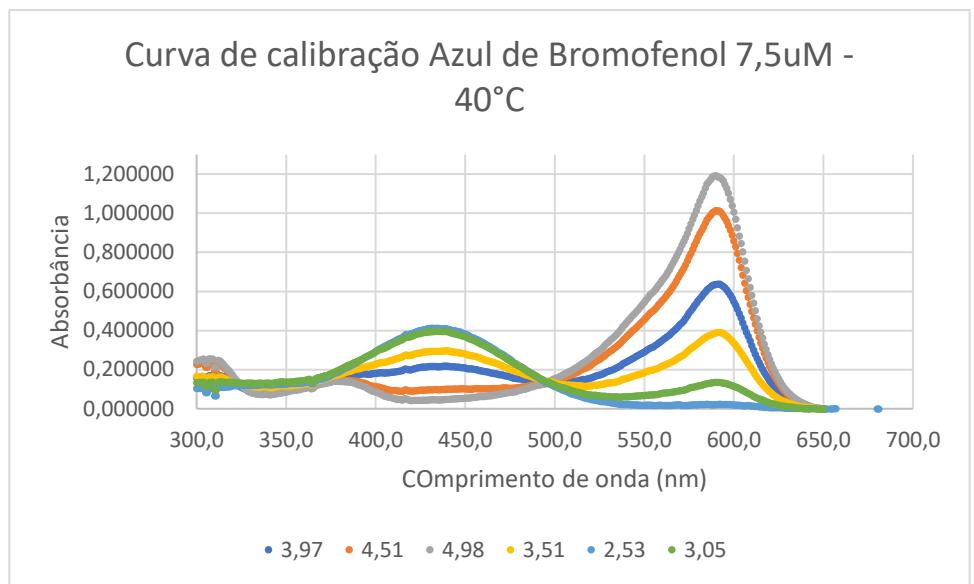


Figura 14 – Espectros gerados durante a obtenção da curva de calibração em 30.07.19

Com os dados da tabela 8 reorganizados em um gráfico absorbância por pH, temos a figura 15 abaixo:

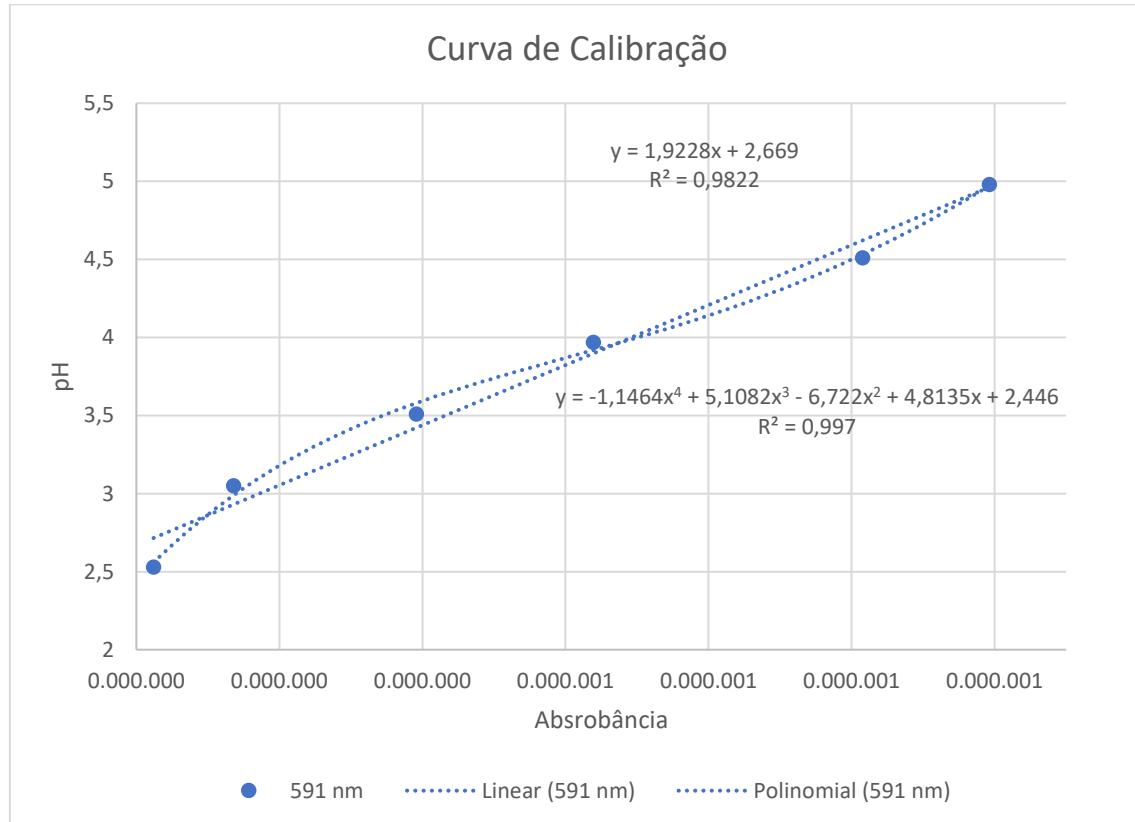


Figura 15 - Curva de calibração obtida em 30.07.19

Analizando a figura 15 acima, é possível ver claramente uma maior aderência da linha de tendência linear em relação ao obtido experimentalmente do que foi

apresentado na figura 13, R^2 igual a 98,22% nesta e 80,08% naquela. Neste caso, é possível perceber que o experimento mostra resultados compatíveis com o que é descrito na teoria na Lei de Beer [11].

Visto que, o primeiro resultado obtido é extremamente divergente do segundo, uma terceira curva de calibração teve que ser elaborada. O método de obtenção foi o mesmo utilizado nos prévios e também utilizando novas soluções. A tabela 9 e a figura 16 abaixo mostram os valores de absorbância coletadas dos picos da região do violeta e os espectros obtidos:

Tabela 9 - – Amplitude dos picos de cada espectro da curva de calibração de azul de bromofenol na região do espectro violeta.

pH	2,60	3,15	3,64	4,00	4,61	5,05	5,54
Absorbância Máxima região violeta	0,14224	0,36682	0,57992	0,85527	0,95038	1,01781	1,06357

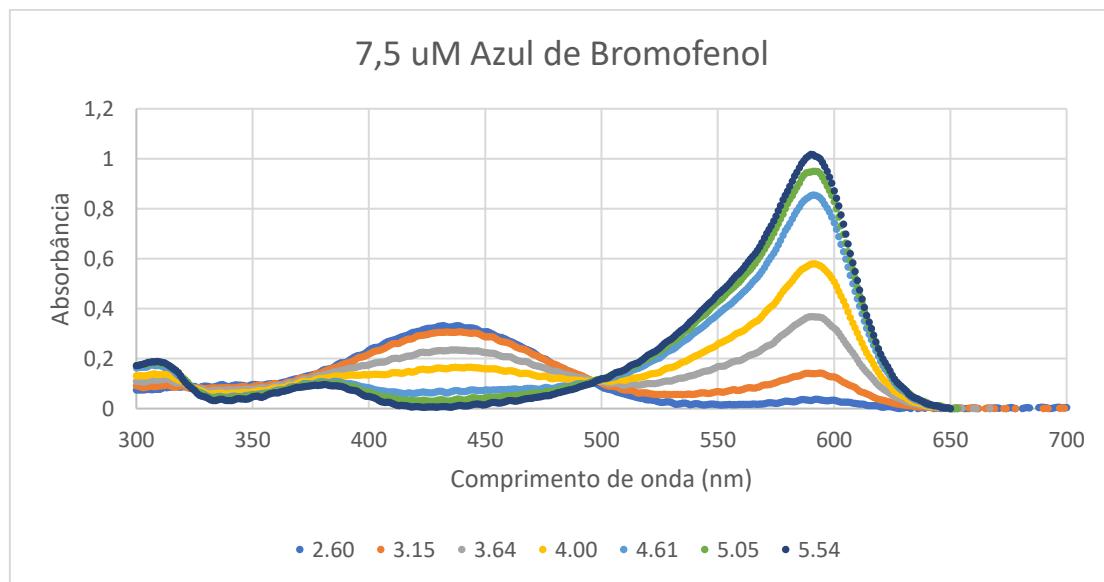


Figura 16 - Espectros gerados durante a obtenção da curva de calibração em 18.09.19

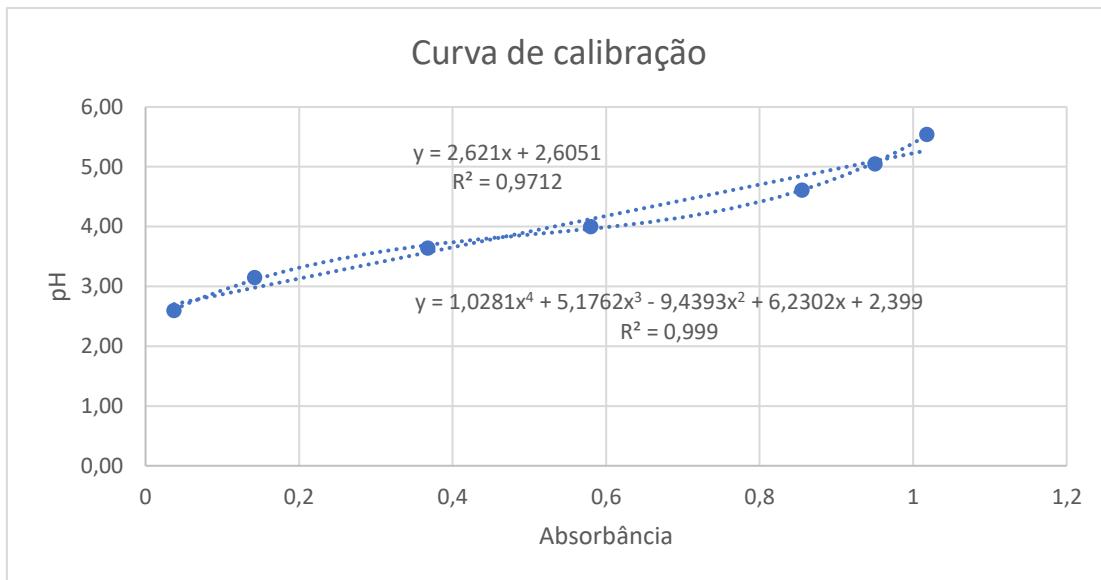


Figura 17 - Curva de calibração obtida em 18.09.19

Analizando a figura 17 acima, é possível ver claramente uma maior aderência da linha de tendência linear em relação ao obtido experimentalmente do que foi apresentado na figura 13, R^2 igual a 97,12% nesta e 80,08% naquela. Neste caso, é possível perceber que o experimento mostra resultados compatíveis com o que é descrito na teoria na Lei de Beer [11].

Devido as análises descritas acima das duas novas curva de calibração percebe-se claramente resultados mais factíveis com o descrito teoricamente do que visto no primeiro experimento, ou seja, este pode ser descartado visto que deve ter havido erro na obtenção dos pontos experimentais.

A figura 18 abaixo, apresenta a comparação dos valores de absorbância dos picos da banda da cor violeta obtidos por solução de pH dos dois últimos experimentos.

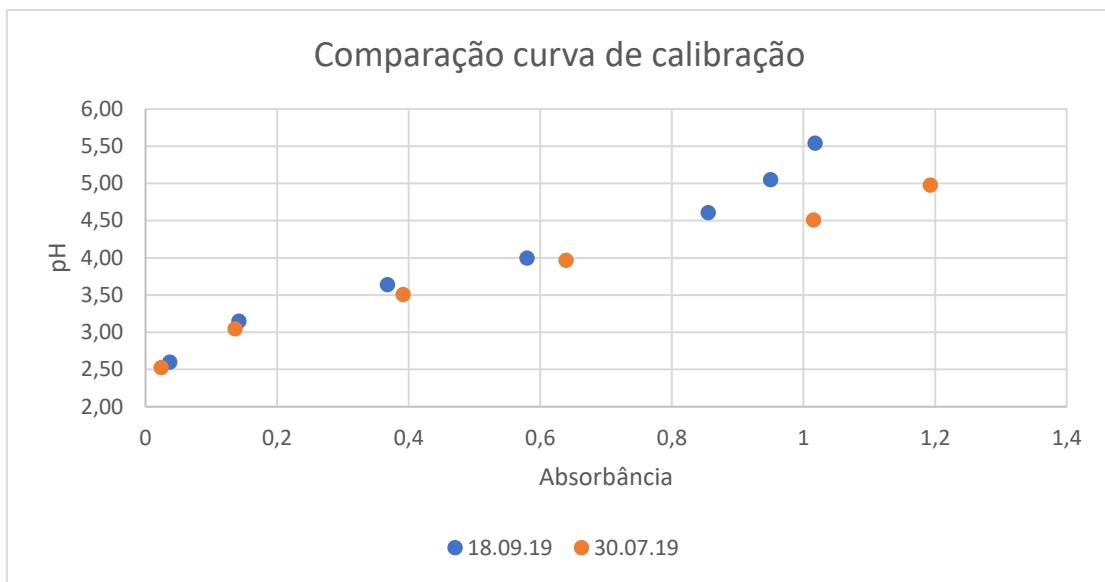


Figura 18 - Comparação dados de ambas as curvas de calibração

Analizando o gráfico acima percebe-se que para pHs inferiores a 4,0 a diferença de valores de absorbância de ambos os experimentos é relativamente inferior ao encontrado em pHs superiores a 4,0. Tal diferença pode ser explicada, pois quanto mais alto o valor de absorbância obtido, maior a probabilidade desse valor apresentar desvios em relação a realidade, visto que a transmitância da amostra é menor, ou seja, menos luz é captada pelo sensor receptor gerando maior possibilidade de desvios, pois qualquer quantidade de luz captada a menos já gera resultados diferentes, portanto qualquer interferência do meio sobre o experimento gera resultados com maior diferença.

Portanto a fim de averiguar a reproduzibilidade do método e dos resultados obtidos montou-se a tabela 10, na qual compara-se os valores obtidos das curvas de calibração dos dois experimentos em pHs pré-determinados tanto utilizando o fit linear quanto o polinomial.

Tabela 10 - Comparação dados obtidos em ambas curvas de calibração

pH	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0	5,5
Fit Linear curva 30/07/2019	-0.0764	0.179	0.4344	0.6898	0.9452	1.2006	1.456
Fit Linear curva 18/09/2019	-0.02275	0.1625	0.34775	0.533	0.71825	0.9035	1.08875
Desvio relativo	70.22%	9.22%	19.95%	22.73%	24.01%	24.75%	25.22%
Fit Polinomial 30/07/2019	0.018606	0.1285	0.361356	0.6778	0.996006	1.1917	1.098156
Fit polinomial 18/09/2019	0.0594	0.0815	0.304225	0.5793	0.81095	0.9559	1.023375
Desvio Relativo	219.25%	36.58%	15.81%	14.53%	18.58%	19.79%	6.81%

Tabela 11 - Média desvio relativos

Desvio Relativo	Média
Linear	28,01%
Polinomial	47,33%

Ao analisar os dados presentes na tabela 10, é possível observar que os maiores desvios relativos tanto no fit linear quanto no polinomial acontecem em pHs mais baixos o que é esperado visto que essas soluções possuem menor resolução do pico da região do espectro violeta (~590 nm), isso ocorre porque os picos possuem menor amplitude, então qualquer interferência externa ou da qualquer diferença pequena entre a concentração solução resultará em diferenças mas significativas.

Em contrapartida as diferenças tendem a diminuir principalmente entre as linhas de tendência polinomiais com o crescimento do pH, pois essas soluções possuem picos com maior amplitude na região do espectro violeta, ou seja, caso haja alguma interferência externa ou qualquer diferença mínima de concentração de indicador de pH da solução a probabilidade do desvio relativo ter alto valor absoluto é menor.

Ainda analisando os dados da tabela 10, é possível verificar que soluções com a mesma concentração de azul de bromofenol, 7,5 μ M, e submetidas ao mesmo procedimento experimental geram resultados com alto desvio relativo, variando desde 219,25% até 6,81%, o que coloca sob um enfoque duvidoso a reproduzibilidade do método de obtenção da curva de calibração. As possíveis causas que não proporcionam uma conclusão clara da confiabilidade do método são:

- Arranjo experimental – ambas curvas calibração foram obtidas em dias diferentes, portanto, o arranjo experimental foi diferente, pois em um dia a célula de alta pressão utilizada poderia estar em uma posição dentro do espectrofotômetro levemente diferente de quando foi realizado o segundo experimento, diferenças na quantidade de luz presente dentro do equipamento visto que a escuridão promovida dentro do equipamento é feito a partir de tecidos.
- Concentrações diferentes de azul de bromofenol – os experimentos foram realizados em dias diferentes com soluções diferentes de azul de bromofenol a 7,5 μ M. Portanto, uma pequena variação da concentração final de indicador de pH deve ter ocorrido, portanto a soma das incertezas (arranjo experimental + concentração diferente de azul de bromofenol) culminaram nas diferenças apresentadas nas tabelas 10 e 11.

Em conclusão, não é possível determinar com confiança uma única curva de calibração com linhas de tendência linear e polinomial a partir da média dos resultados obtidos. Portanto para o estudo da determinação do pH a partir da pressão interna do sistema será utilizando ambas as curvas de calibração determinadas acima, tal procedimento pode ser realizado, pois as mesmas soluções que foram submetidas a determinação da curva de calibração foram as mesmas submetidas ao experimento da determinação da concentração hidrogeniônica em função da concentração de dióxido de carbono no meio.

4.3 Setagem pH sistema reacional

Um dos objetivos descritos no início deste relatório era a verificação da possibilidade de manter o pH da fase líquida do meio reacional constante em diferentes pressões e condições de gás carbônico supercrítico a partir do uso de soluções tampão.

Algumas das muitas vantagens de se manter a concentração hidrogeniônica da fase aquosa constante em diferentes situações de pressão e de CO₂ supercrítico são:

- Descoberta de compostos intermediários em reações com vários estágios, muitos processos químicos possuem diferentes etapas com a formação de componentes intermediários que alteram o pH do meio reacional deslocando o equilíbrio da reação para a formação dos compostos finais. Portanto, ao conhecer como o pH da fase líquida varia em função da pressão de gás inserida durante a reação é possível com a técnica do uso de soluções tampão manter o pH constante em uma faixa crítica da reação e descobrir via métodos analíticos, como cromatografias gasosa e líquida, os intermediários do processo reacional desejado.
- Aumento de rendimento de inúmeros processos químicos, todas reações químicas possuem um rendimento inerente o que varia consideravelmente com as características físicas do meio, portanto ao descobrir a faixa de pH em que alguma transformação química com a presença de gases ocorre com maior rendimento é possível utilizar a técnica descrita abaixo do uso de soluções tampão a fim de estabilizar a concentração hidrogeniônica a fim de obter reações com o maior rendimento possível.

Ambas as utilizações descritas acima representam um enorme potencial para todas as utilizações de compostos em condição supercrítica tanto para aplicações industriais quanto acadêmicas, visto que, os maiores entraves de reações envolvendo substâncias nessa condição são os fatos de que não há literaturas científicas suficientes que promovem métodos confiáveis para determinação das condições físico-químicas do meio a fim que de possa se determinar os compostos intermediários e as maiores taxas de conversão de cada reação.

Portanto, a compreensão destes pontos levantados acima determinou-se um método de simples execução a fim de verificar a possibilidade de manter-se constante o pH em processos químicos que envolvam fases aquosas e inserção de dióxido de carbono em uma grande variação de pressão (1 bar a 260 bar), este atingindo ou não o estado de composto supercrítico.

O procedimento consiste em submeter soluções tampão feitas a partir de citrato de sódio e ácido cítrico em diferentes pHs, entre 2,5 e 6,0, contendo indicador de pH azul de bromofenol a uma concentração de 7,5 μM, a uma temperatura 40°C e alterando a pressão interna do sistema entre 1 bar e 260 bar através da adição de CO₂ no sistema. A temperatura de 40°C foi definida de acordo com a figura 1, visto que, a essa temperatura em pressões superiores a 70 bar já há a presença de gás carbônico no estado supercrítico.

As soluções tampão de citrato de sódio e ácido cítrico foram fabricadas a partir do roteiro disponibilizado em [9]:

1. Em um recipiente adequado separe 80 mL de água deionizada;
2. Adicione a massa requisitada de Citrato de Sódio Dihidratado na solução;
3. Adicione a massa requisitada de Ácido Cítrico na solução;

4. Ajuste o pH da solução para o valor desejado utilizando HCl e NaOH;
5. Adicione água deionizada até o volume final atingir 100mL.

A tabela, 12, abaixo mostra a quantidade necessária a ser adicionada de cada matéria prima para a formulação de 100 mL das soluções tampão a 0,1 M de compostos tamponantes e 7,5 μ M de azul de bromofenol; e o respectivo pH obtido.

Tabela 12 - Especificações técnicas das soluções tampão.

	pH esperado						
	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0	5,5	6,0
Massa citrato de sódio dihidratado (g)	0,271	0,628	0,984	1,340	1,697	2,053	2,410
Massa Ácido Cítrico (g)	1,744	1,511	1,278	1,045	0,813	0,580	0,347
pH obtido	2,84	3,45	4,06	4,44	5,09	5,52	5,99

Ao analisar a tabela 12 pode se verificar que o pH final obtido é ligeiramente diferente do esperado isso ocorreu devido ao fato da não adição de HCl ou NaOH como recomenda o passo 4 do método de manufatura para o ajuste final do pH. Tal recomendação não foi seguida devido ao fato de não querer adicionar uma carga iônica diferente dos compostos principais da solução tampão, citrato de sódio dihidratado e ácido cítrico, por temer que a adição de novos elementos químicos ao sistema pudesse acarretar em qualquer interferência não prevista durante os experimentos.

As figuras de 19 a 25 abaixo apresentam os espectros formado pelas soluções a 40°C em diferentes concentrações de CO₂ inseridas no sistema, medidas em bar:

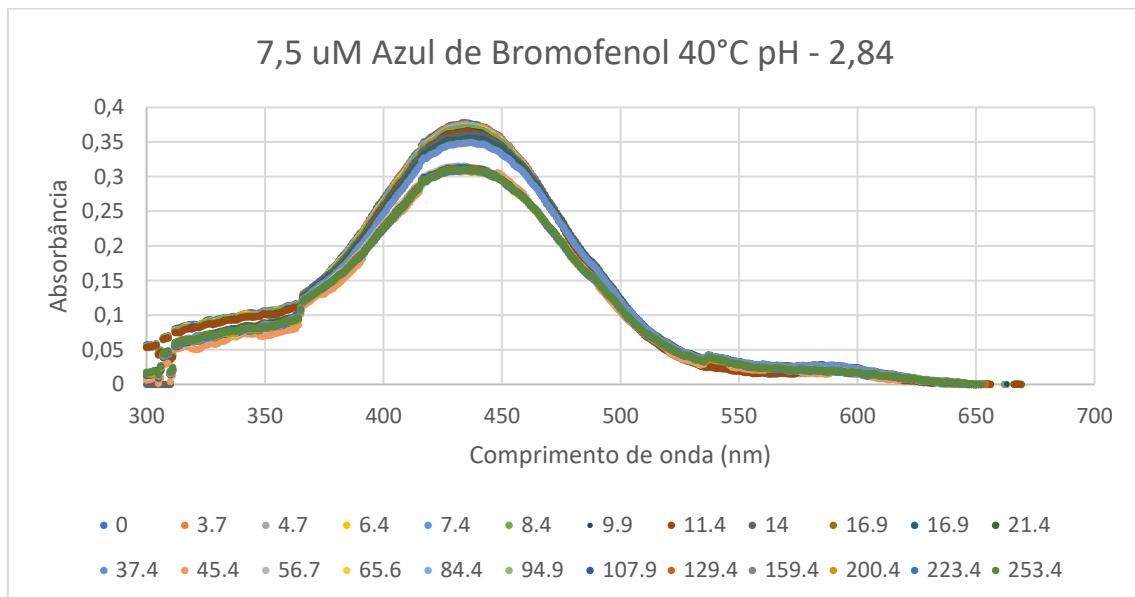


Figura 19 - Solução tampão pH = 2,84

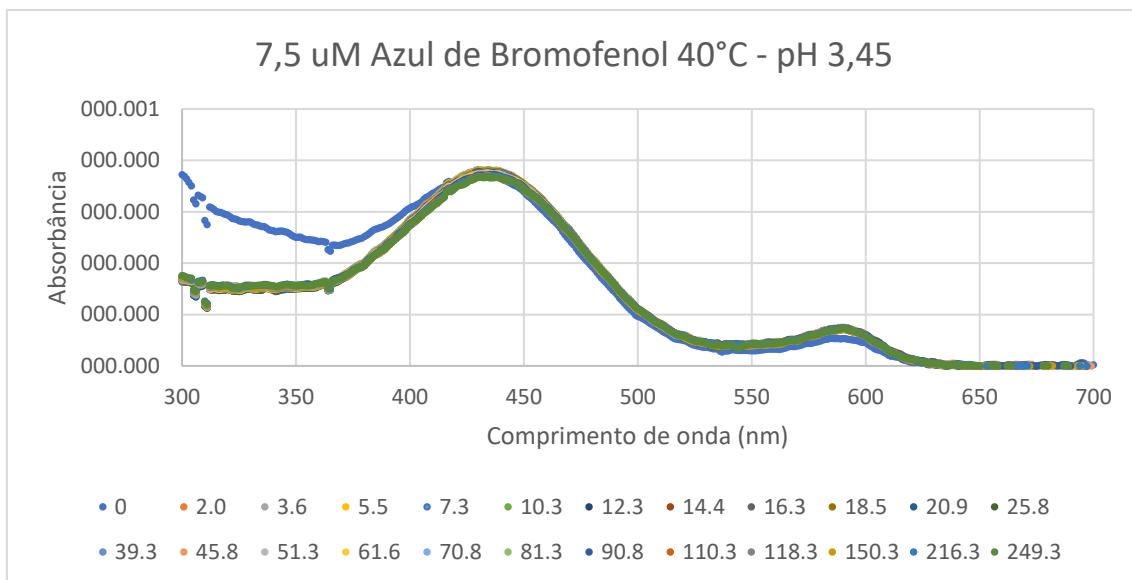


Figura 20 - Solução tampão pH = 3,45

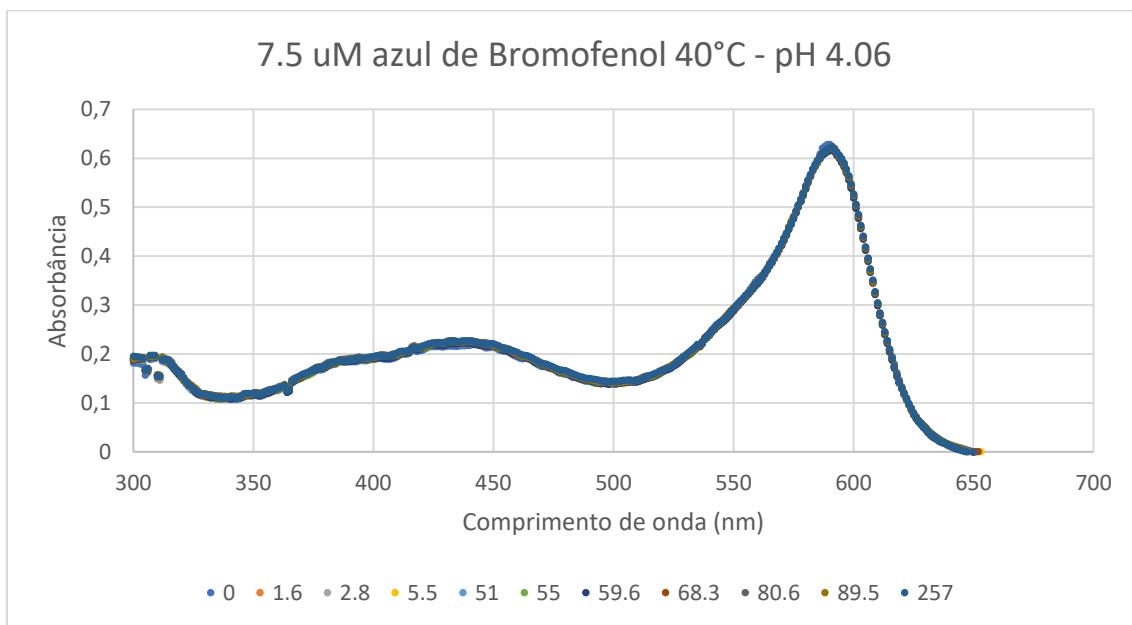


Figura 21 - Solução tampão pH = 4,06

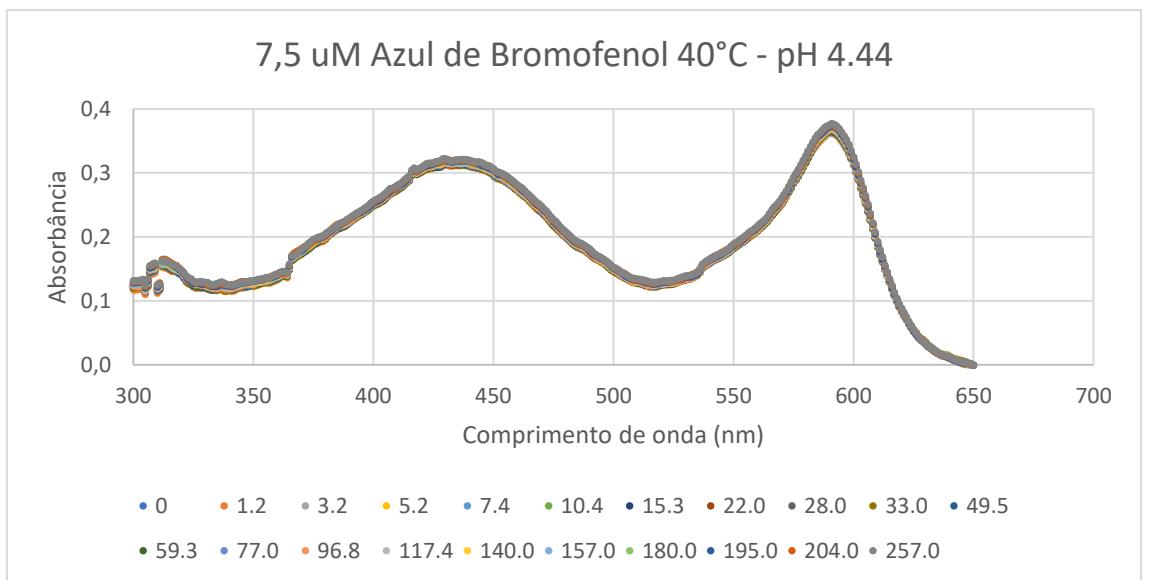


Figura 22 - Soluцao tampão pH = 4,44

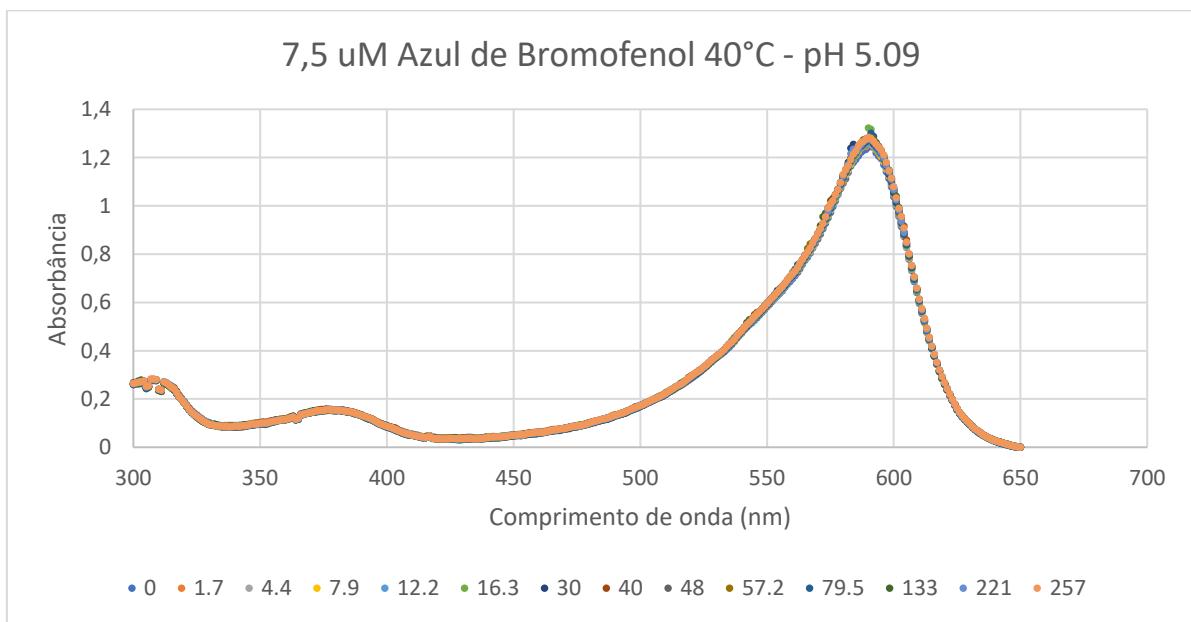


Figura 23 - Soluцao tampão pH = 5,09

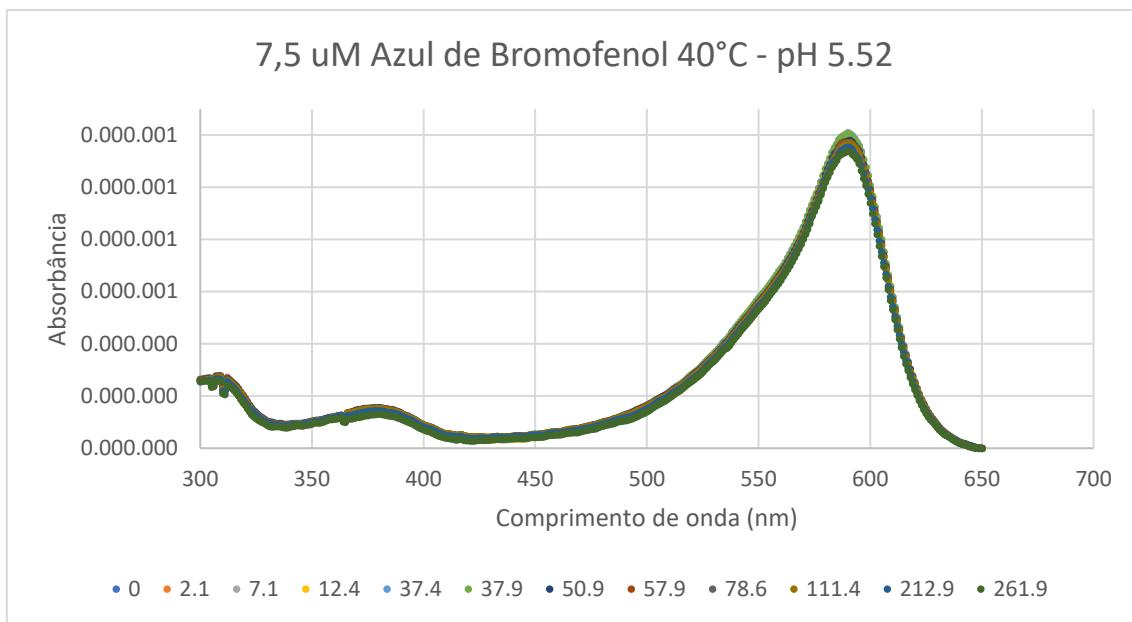


Figura 24 - Solução tampão pH = 5,52

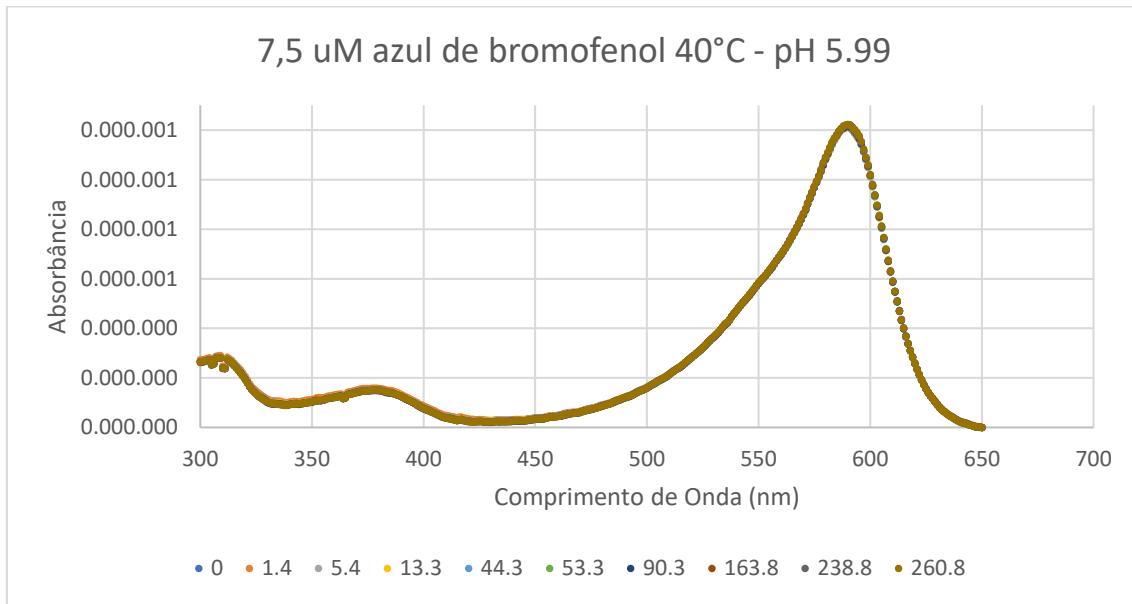


Figura 25 - Solução tampão pH = 5,99

Com os espetros de cada solução tampão apresentados nas figuras de 19 a 25 acima, é possível construir a tabela 13 abaixo, na qual compara-se o valor de absorbância obtido no pico de maior amplitude, tanto na região do espectro da cor azul tanto na do amarelo, no momento inicial, ou seja, quando a pressão manométrica é igual a 0 bar, e na pressão final, em torno de 250 bar.

Tabela 13 - comparação de dados de absorbância entre as pressões inicial e a final em diversas condições de pH

pH	2,84	3,45	4,06	4,44	5,09	5,52	5,99
Absorbância máxima inicial	0,37810	0,37491	0,62869	0,36507	1,25126	1,20299	1,211380
Absorbância máxima final	0,31082	0,36769	0,62280	0,37757	1,28344	1,13881	1,223900
Desvio relativo em relação ao inicial	17,79%	1,93%	0,94%	3,42%	2,57%	5,34%	1,03%

Analizando a tabela 13 acima, percebe-se que a variação de absorbância entre os instantes inicial e final é inferior a 5,50% em todos os casos exceto no da solução de pH igual 2,84, na qual foi registrada uma variação de 17,79%.

Analizando apenas esta amostra, consideraria-se a priori que o pH não se manteve constante durante o experimento, todavia todas as outras soluções obtiveram êxito no objetivo em questão, portanto há a possibilidade que durante o experimento da solução de pH igual a 2,84 tenha ocorrido interferências que proveram o desvio de quase 18%, exemplos de interferência que podem ter ocorrido são:

- Movimentação da célula de alta pressão durante o experimento, como já dito anteriormente o sistema não é um acessório homologado pelo fabricante do espectrofotômetro, logo ela pode apresentar pequenos movimentos dentro do equipamento, que podem alterar o caminho óptico e com isso o valor da absorbância obtido altera-se.
- Alteração na quantidade de luz presente dentro espectrofotômetro, como já dito anteriormente a célula de alta pressão não é um acessório do equipamento, então para bloquear a entrada de luz é usado tecidos de cortina blackout preto, portanto ao manipular a célula de alta pressão para injeção de CO_2 os tecidos para o bloqueio de luz podem ter se movimentado possibilitando a entrada de luminosidade indesejada na câmara do espectrofotômetro, o que gera interferência no processo de obtenção da absorbância da amostra.

Levando em conta o intervalo de atuação do indicador de pH azul de bromofenol apresentado na tabela 1, que é de 3,0 a 5,5; não é possível categorizar a priori que a solução tampão de pH inicial igual 5,99 manteve o pH constante em todo o intervalo de pressões submetido, visto que o valor da concentração de íons H^+ poderia ter um decaimento de até 0,49; que não seria perceptível a queda de absorbância via espectrofotometria. Todavia, como todas as outras soluções que estavam com pH dentro da faixa de atuação do indicador, mantiveram o pH constante em todo o intervalo de pressões submetidas, portanto é possível concluir com certa precisão que a solução em questão manteve sua concentração hidrogeniônica constante durante o experimento realizado.

Portanto, é possível concluir com algumas suposições de baixo risco que o uso das soluções tampão de citrato de sódio dihidratado e ácido cítrico proveu com êxito o objetivo de manter o pH da fase líquida do sistema em todo o intervalo de pressões

testado. Todavia, a fim de garantir que as suposições estavam corretas uma duplicata dos experimentos foi realizada com novas soluções, na figura 26 abaixo estão representadas as soluções utilizadas durante esse novo conjunto de experimentos.

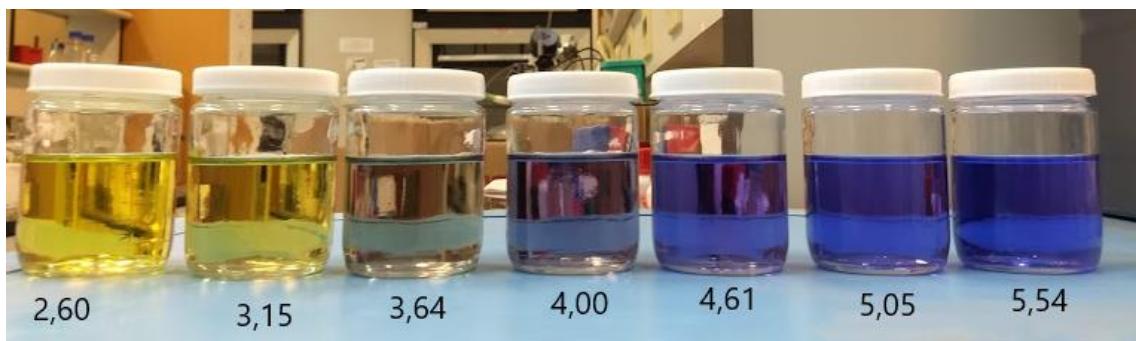


Figura 26 - Soluções tampão usadas para obtenção da réplica

As figuras de 27 a 33 abaixo apresentam os espectros formado pelas soluções a 40°C em diferentes concentrações de CO₂ inseridas no sistema, medidas em bar:

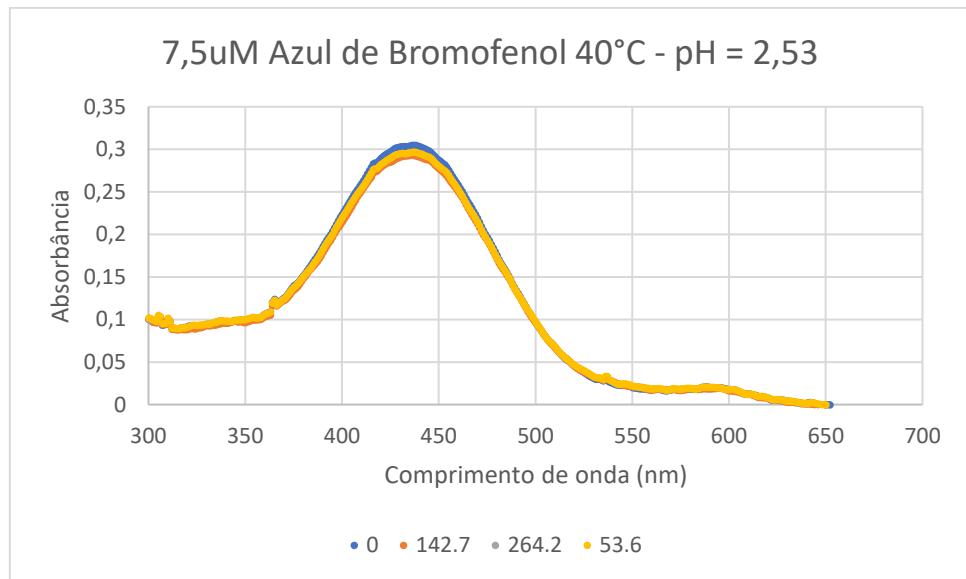


Figura 27 - Solução tampão pH = 2,53

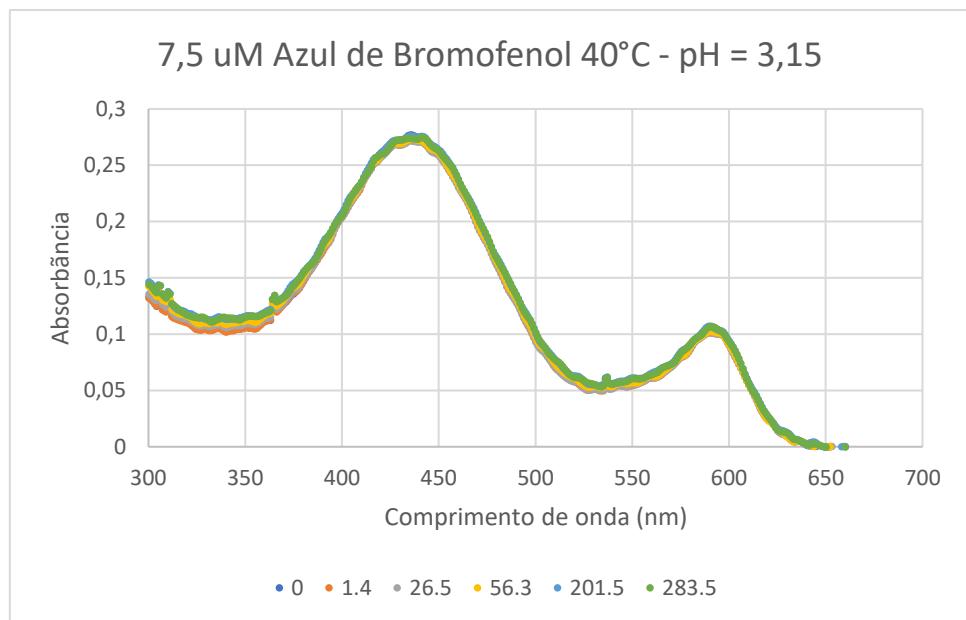


Figura 28 - Solução tampão pH = 3,15

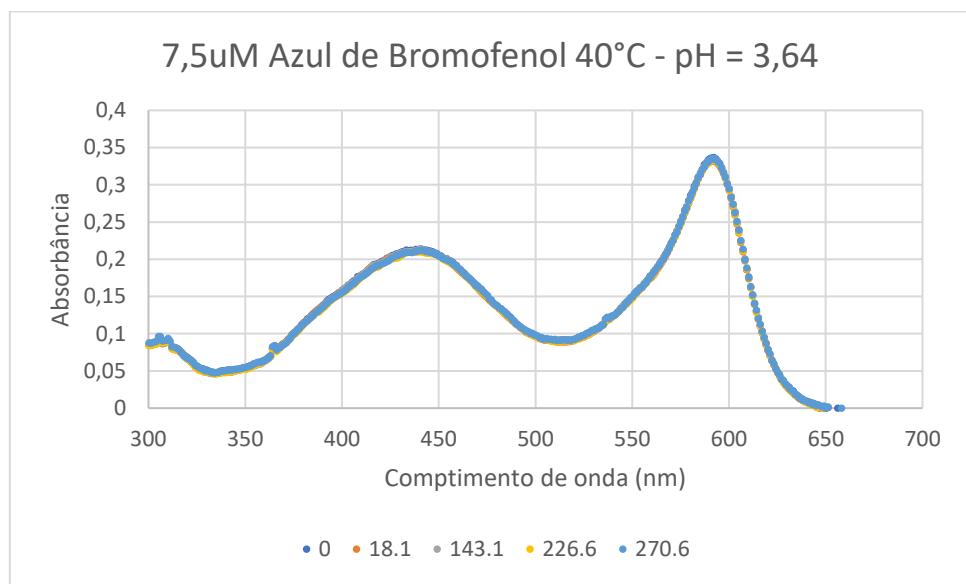


Figura 29 - Solução tampão pH = 3,64

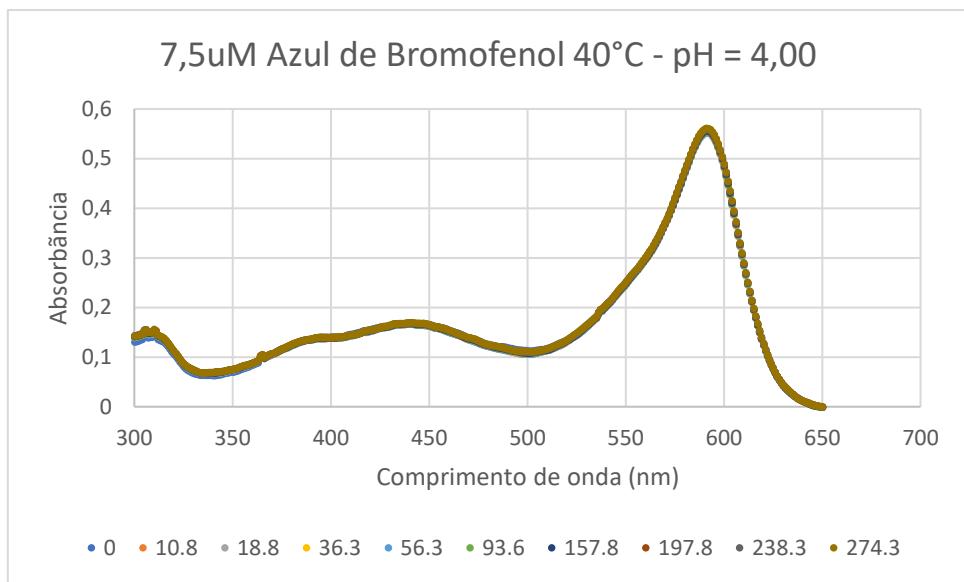


Figura 30 - Solução tampão pH = 4,00

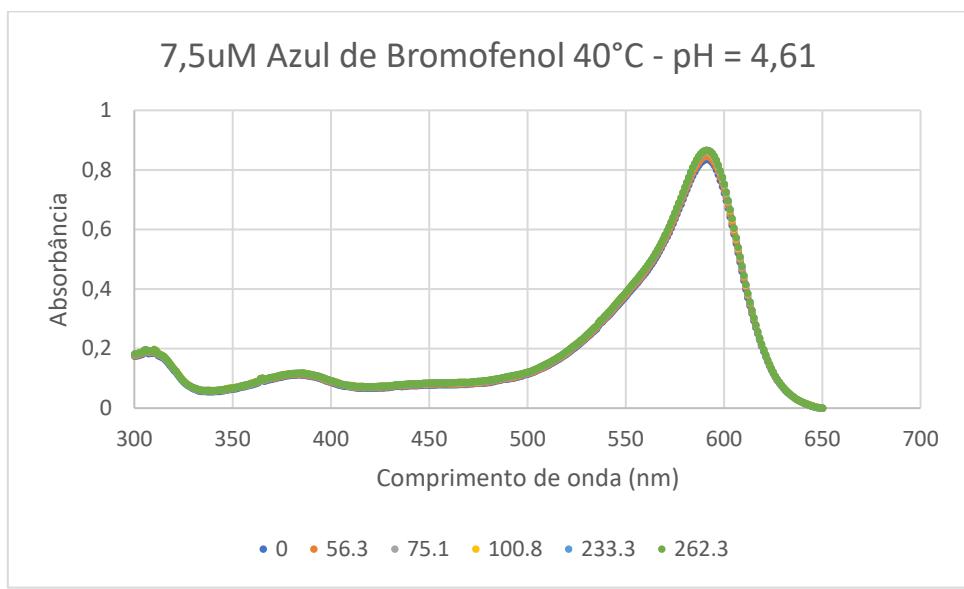


Figura 31 - Solução tampão pH = 4,61

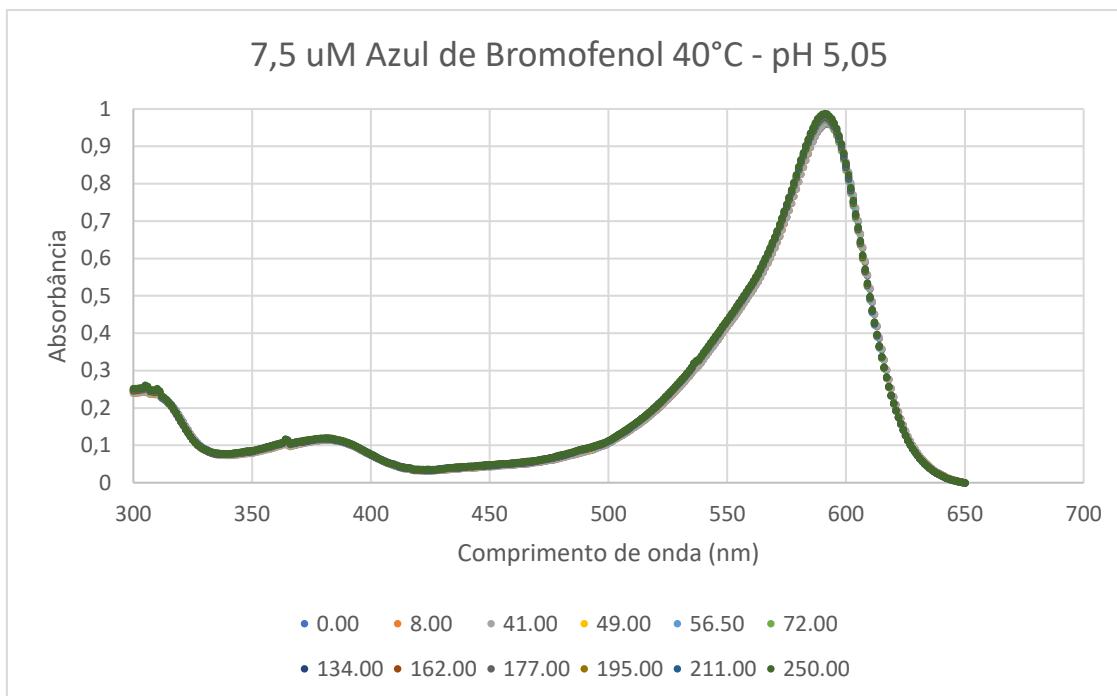


Figura 32 - Solução tampão pH = 5,05

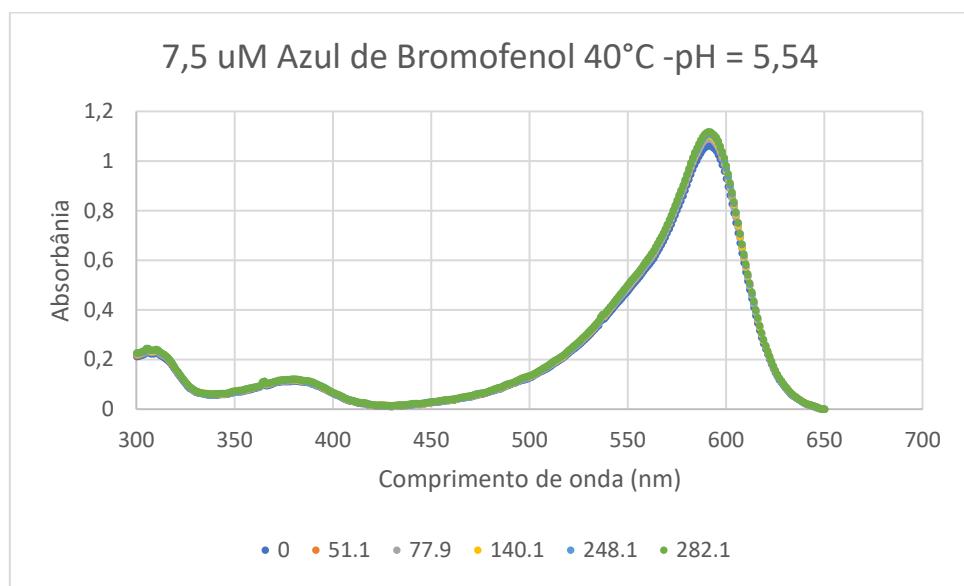


Figura 33 - Solução tampão pH = 5,54

Com os espetros de cada solução tampão apresentados nas figuras de 27 a 33 acima, é possível construir a tabela 14 abaixo, na qual compara-se o valor de absorbância obtido no pico de maior amplitude, tanto na região do espectro da cor azul tanto na do amarelo, no momento inicial, ou seja, quando a pressão manométrica é igual a 0 bar, e na pressão final, em torno de 250 bar.

Tabela 14 - Comparação de dados de absorbância entre as pressões inicial e a final em diversas condições de pH

pH	2,53	3,15	3,64	4,00	4,61	5,05	5,54
Absorbância máxima inicial	0,30501	0,27716	0,33681	0,55464	0,83538	0,96131	1,06121
Absorbância máxima final	0,29045	0,27500	0,33546	0,56152	0,86682	0,98886	1,11853
Desvio relativo em relação ao inicial	4,77%	0,78%	0,40%	1,24%	3,76%	2,87%	5,40%

Analizando a tabela 14 acima, percebe-se que a variação de absorbância entre os instantes inicial e final é inferior a 5,50% em todos os casos. Portanto, as suposições levantadas durante as análises dos primeiros experimentos se provaram verídicas, ou seja, principalmente no caso da solução de pH igual a 2,84; descrito na tabela 13 e figura 19, na qual realmente ocorreu interferências que não permitiram a conclusão correta à priori.

Logo, compilando os dados obtidos nos dois casos, experimentos iniciais e duplicatas, fica-se claro que é possível manter constante o pH da fase líquida independente da quantidade de CO₂ inserida dentro do sistema, mesmo quando este atinge o estado de substância supercrítica através do uso de soluções tampão a base de citrato de sódio dihidratado e ácido cítrico. Tal êxito permitirá um avanço significativo para inúmeras pesquisas e processos industriais na qual será possível determinar compostos intermediários de uma gama infinita de reações, assim como aumentar as suas taxas de conversão apenas por manter constante o pH do meio reacional.

4.4 pH x Pressão

Definidos a concentração ótima de azul de bromofenol a ser usada, construção das curvas de calibração e obter o objetivo secundário do projeto, foi possível iniciar o processo experimental da determinação do enfoque principal da pesquisa: determinar o pH da fase líquida do meio reacional em diferentes pressões de CO₂, inclusive este no seu estado supercrítico.

O primeiro experimento foi realizado em 16 de julho de 2019, a solução de 7,5 μ M de azul de bromofenol foi produzida apenas a partir de água deionizada e indicador de pH, em seguida foi inserida dentro da célula de alta pressão e submetida a aquecimento até que a temperatura de todo o sistema chegasse a 40°C. Após a estabilização da temperatura inicia-se o processo de inserção de gás carbônico dentro do sistema e as medições de absorbância. A figura 34 abaixo apresenta os espectros gerados em cada pressão atingida pelo sistema.

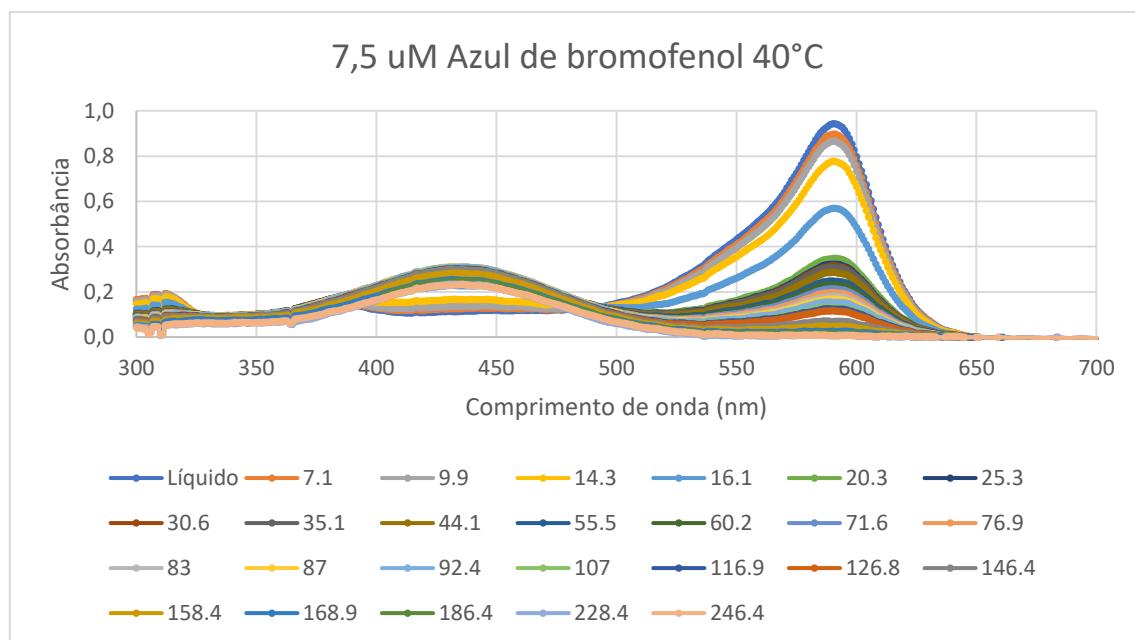


Figura 34 - Espectros gerados em diferentes pressões em 16.07.19

Coletando os valores de absorbância dos picos da região do violeta foi possível aplicar a equação da curva de calibração determinado na figura 13:

$$pH = 0,5407 \ln(Abs) + 4,9799$$

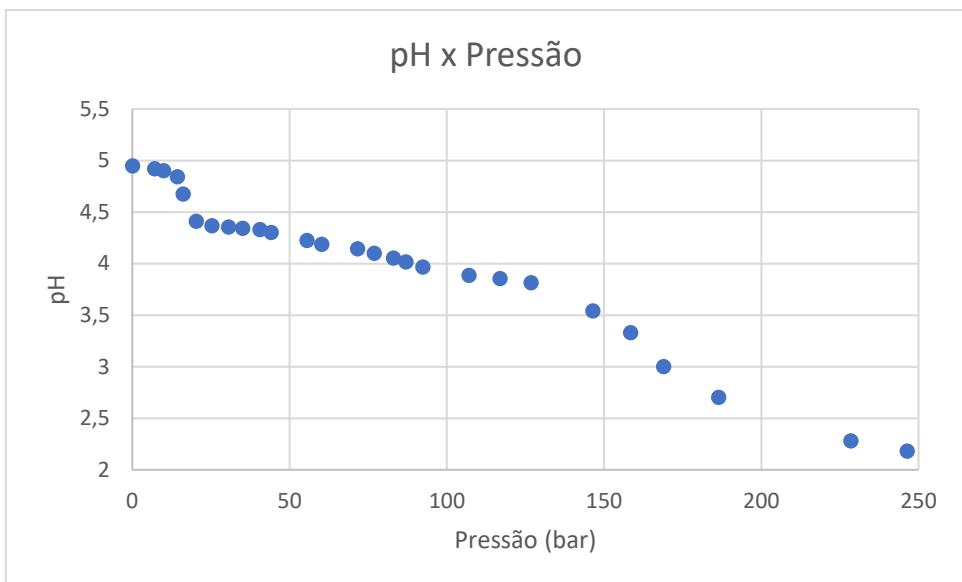


Figura 35 - pH x pressão obtida em 16.07.19

Aplicando a equação obtém-se a figura 35 acima, na qual é possível denotar claramente o comportamento do pH em função da pressão, a linha tracejada representa a linha de tendência desse fenômeno construída a partir da técnica matemática de médias móveis.

Analizando a figura 35, o pH inicial da amostra foi de 4,95 via espectrofotometria e decaiu de acordo com o aumento da quantidade de CO_2 até o valor 2,18. É importante frisar que o pH inicial da amostra não foi 4,95, mas sim superior, essa diferença se deve ao intervalo de atuação do azul de bromofenol que se inicia em pH igual 5,00. Por esse motivo a curva de pH representada acima só se torna mais precisa a partir do momento que o pH começa a decair mais acentuadamente, que no gráfico ocorre na pressão 14,3 bar, o quarto ponto azul da figura 35 acima, na qual o pH tem o valor de 4,85; o que estatisticamente não é diferente do valor 4,95.

Explicado o motivo da razão pela qual nos primeiros 15 bar a queda do pH é imperceptível, percebe-se que há uma queda acentuada de pH entre 14,3 bar e 20,3 bar, variando de 4,84 a 4,41; a partir desse ponto a queda torna-se menos acentuada até 126,8 bar, no qual o pH torna a cair mais acentuadamente até o final do experimento em 246,4 bar, pressão na qual o pH atinge o valor 2,18.

De acordo com a figura 1, o ponto crítico do gás carbônico ocorre para temperatura igual a 31°C e 75,84 bar, portanto em qualquer situação acima dessas condições o composto já se encontra na condição de supercrítico, ao analisar o gráfico da figura 36, percebe-se que o gás carbônico ao atingir o estado supercrítico não altera o comportamento do pH em função da pressão atingida pelo sistema.

Devido ao fato do gráfico da figura 35 ter sido construído a partir da curva de calibração de comportamento logarítmico, o que está em desacordo com a Lei de Beer [11], o que já foi descrito na sessão de obtenção das curvas de calibração, então os espectros presentes na figura 34 foram novamente analisados agora sob o prisma de uma nova curva de calibração construída em 30 de julho de 2019.

Equações:

- Polinomial

$$pH = -1,1464(Abs)^4 + 5,1082(Abs)^3 - 6,722(Abs)^2 + 4,8135(Abs) + 2,446$$

- Linear

$$y = 1,9228(Abs) + 2,669$$

Aplicando ambas equações acima da curva de calibração obtida em 30 de julho de 2019 nas absorbâncias nas amplitudes máximas na zona do violeta dos espectros apresentados na figura 34, temos a seguinte figura 36, a qual apresenta o novo comportamento do pH em função da pressão interna do sistema utilizando os novos cálculos.

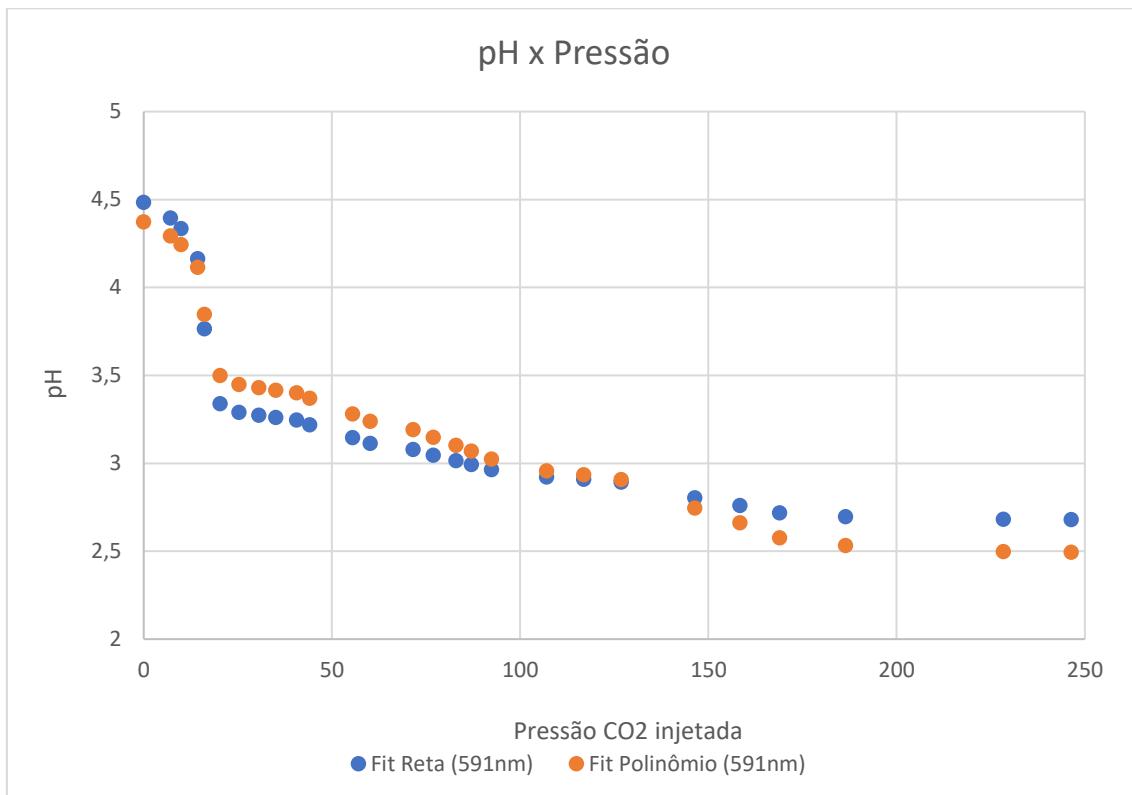


Figura 36 - pH x pressão obtida usando nova curva de calibração construída em 30.07.19

Para uma análise mais crítica, ela será feita em duas etapas, uma considerando apenas os dados gerados pela curva de calibração retilínea e outra pela curva polinomial.

Inicialmente considerando apenas as informações obtidas a partir do uso da curva de calibração retilínea, o pH inicia-se em 4,48 e ao final do experimento em 246,4 bar registrou-se o valor de 2,68. O valor de pH decresce vertiginosamente até a pressão de 20,3 bar, no qual o pH equivale a 3,34, após esse ponto o pH possui decaimento constante.

Agora considerando os dados gerados pela curva de comportamento polinomial, observa-se que ela possui características gerais bem próximas do que foi obtido na linear, ou seja, em ambas o pH cai vertiginosamente em um curto intervalo de pressões, de 0 bar até a pressão de 20,3 bar e depois o decaimento praticamente se mantém em uma taxa constante. Analisando a curva mais criteriosamente o pH variou desde 4,37 em 0 bar até 2,49 em 246,4 bar.

Em suma, a alteração da curva de calibração promoveu alterações significativas nos valores apresentados, na figura 35 o pH mínimo obtido foi de 2,18 enquanto no gráfico apresentado na figura 36 foi de 2,49, ambos a mesma pressão 246,4 bar já que foram construídas a partir dos mesmos dados experimentais, esses dois valores possuem entre ele um desvio em relação ao primeiro valor de 14,22 %, valor o qual não pode ser menosprezado. A fim de ter confiabilidade do método e dos resultados foi fabricado uma nova solução 7,5 μM e realizado um novo experimento.

Como já dito na seção e obtenção da curva de calibração, ao fabricar uma nova solução de indicador de pH uma nova curva de calibração deve ser construída, visto que variações mínimas na concentração de azul de bromofenol na solução inviabilizam a curva de calibração. Então foi fabricada uma nova solução e a figura 37 abaixo apresenta os espectros obtidos em cada pressão por essa nova amostra realizado em 18 de setembro de 2019.

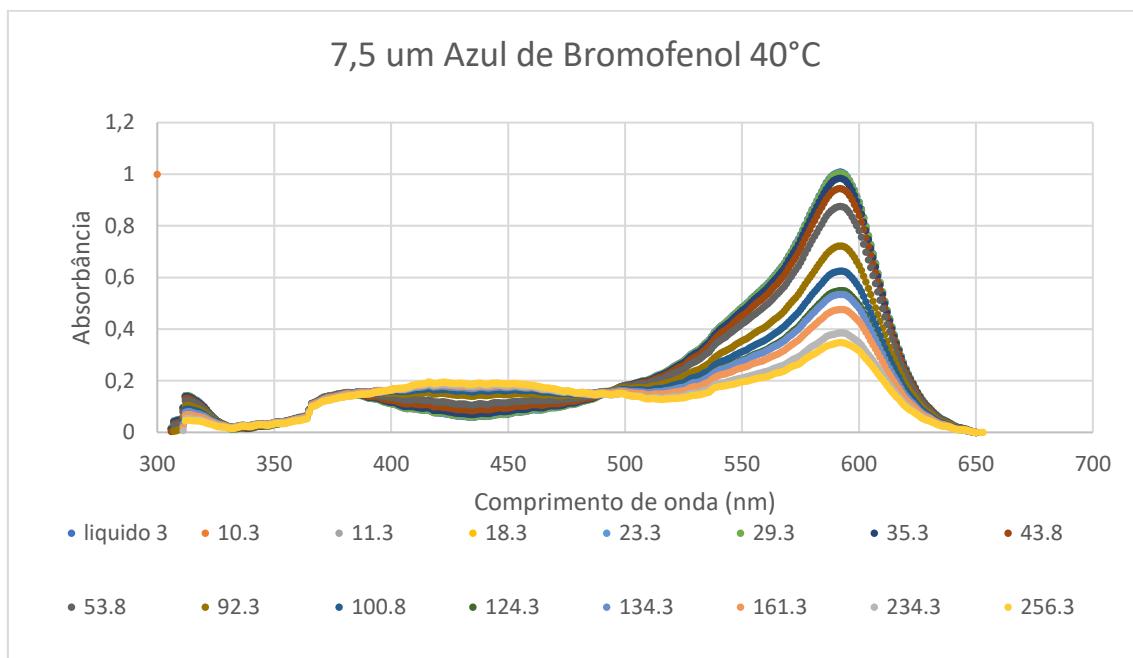


Figura 37 - Espectros gerados do experimento realizado em 18/09/2019

Coletando os valores de absorbância medidos nos picos da região do violeta e aplicando-os nas seguintes equações obtidas na curva de calibração determinada em 18 de setembro de 2019, é possível determinar a variação do pH em função da pressão de CO_2 inserida dentro do sistema de alta pressão, correlação apresentada na figura 38 abaixo:

Equações:

- Polinomial

$$pH = 1.0281(Abs)^4 + 5.1762(Abs)^3 - 9.4393(Abs)^2 + 6.2302(Abs) + 2.399$$

- Linear

$$pH = 2.621(Abs) + 2.6051$$

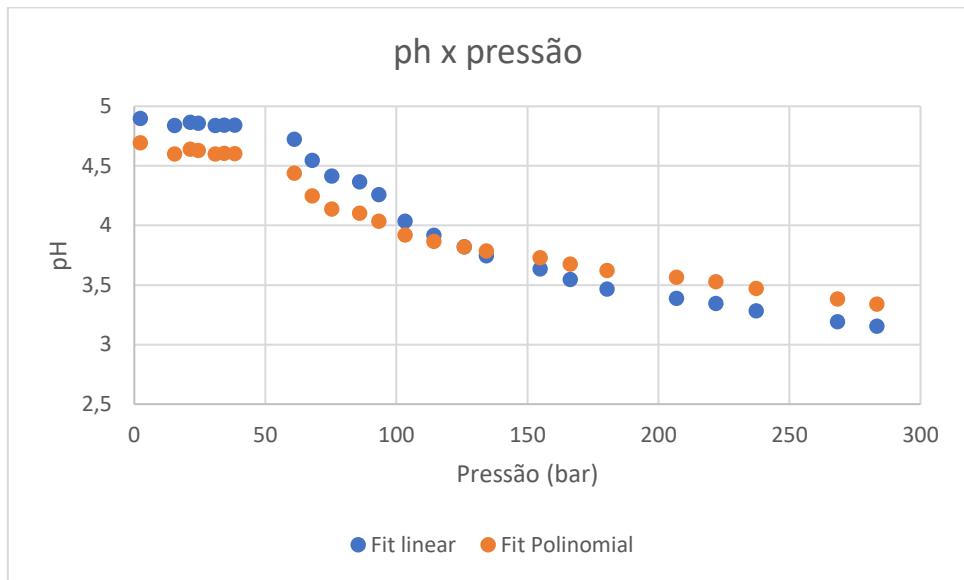


Figura 38 - pH x pressão obtida em 18.09.19

Para uma análise mais crítica, ela será feita em duas etapas, uma considerando apenas os dados gerados pela curva de calibração retilínea e outra pela curva polinomial.

Inicialmente considerando apenas as informações obtidas a partir do uso da curva de calibração retilínea, o pH inicia-se em 4,89; de acordo com o gráfico acima e 8,62 segundo leitura em pHmetro; e ao final do experimento em 283,3 bar registrou-se o valor de 3,15. O valor de pH se manteve constante até a pressão de 38,3 bar, isso deve ter ocorrido devido ao fato do pH da solução estar superior a 5,5 que é o início do intervalo de atuação do indicador de azul de bromofenol, a partir deste ponto a curva de decaimento do pH em função da pressão mantém um comportamento constante sem quedas abruptas.

Agora considerando os dados gerados pela curva de comportamento polinomial, observa-se que ela possui características gerais bem próximas do que foi obtido na linear, ou seja, em ambas o pH se mantém constante até a pressão de 38,3 bar e depois apresenta um comportamento bem delimitado até o término do experimento, no qual o pH variou de 4,69 até 3,34 em 283,3bar.

O objetivo de realizar esse segundo experimento foi verificar a reprodutibilidade dos resultados, para isso então foi construído o gráfico abaixo, figura 39, compilando os dados dos gráficos pH por pressão advindas das curvas de calibração linear das figuras 36 e 38. Apenas foi considerado os dados obtidos a partir de linhas de tendência linear,

para que não houvesse dados excessivos no gráfico abaixo dificultando o seu entendimento e porque em linhas gerais os valores obtidos por curva de calibração linear e polinomial apresentaram comportamentos semelhantes em ambos os experimentos.

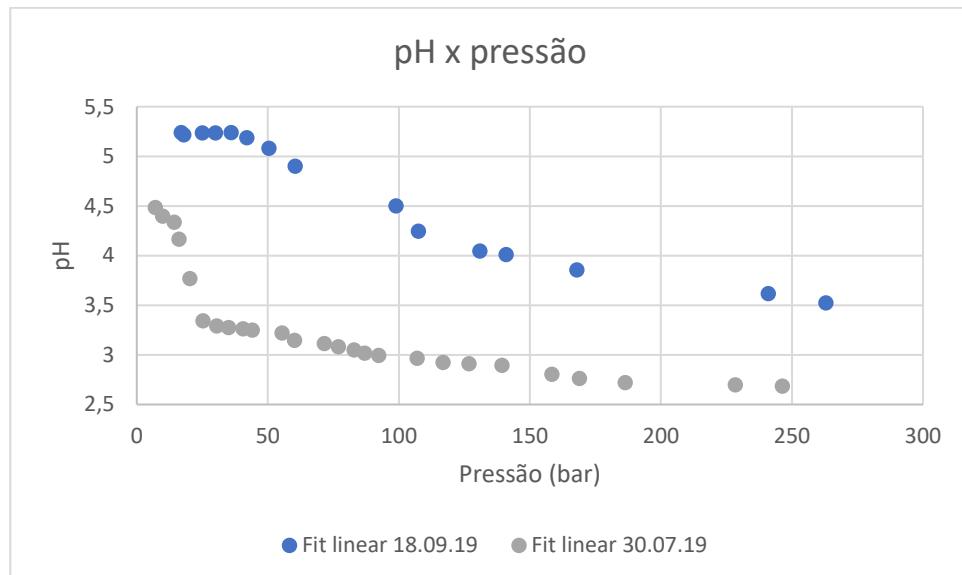


Figura 39 - Comparação dados das figuras 36 e 38.

Analizando o gráfico acima é possível claramente concluir que não foi possível obter uma réplica confiável no segundo experimento de 18 de setembro de 2019 em relação ao primeiro em 30 de julho de 2019. Abaixo a tabela, 15, mostra o desvio relativo desses resultados no início do experimento e ao final do experimento:

Tabela 15 - Comparação dados inicial e final.

	30/07/2019	18/09/2019
pH inicial	4,48	5,23
pH final	2,68	3,52
Desvio relativo inicial		16,74 %
Desvio relativo final		31,34 %

Os possíveis motivos que culminaram em valores e comportamento divergentes em ambos experimentos são:

- Solução, possivelmente a causa raiz de ambos experimentos apresentarem dados diferentes, as soluções foram todas manufaturadas com água deionizada e com o mesmo lote de azul de bromofenol. Pelo fato d'água usada ter sido coletada em diferentes dias, isso pode ter acarretado mudanças de pH da solução final, o que inicialmente considerava de baixo risco, visto que a água usada sofreu o processo de deionização, ou seja, esperava-se que o pH da água estivesse sempre próximo do valor 7,0.
- Arranjo experimental, o risco de o arranjo experimental ter influenciado tal divergência de resultados é quase inexistente, visto que o gás carbônico, espectrofotômetro, resistência de equipamento, célula de alta pressão e tubulações foram sempre os mesmos.

- Método, há uma possibilidade estatisticamente razoável do método de obtenção dos resultados não ser reproduzível, visto que o objetivo dessa seção desse estudo é discutir a reproduzibilidade do método de obtenção do pH da fase líquida de sistemas em alta pressão devido a presença de CO₂ tanto no estado gasoso quanto supercrítico.

Listadas as possíveis fontes de variação, é possível concluir a priori que a causa raiz para os resultados divergentes apresentados na figura 39 é a interação entre a água deionizada usada, e o indicador de pH, pois a utilização deste com diferentes de lotes usados geraram soluções com pHs iniciais diferentes uns dos outros. Portanto foi elaborado um estudo a fim de ver o impacto do azul de bromofenol em diferentes concentrações com a água deionizada.

A tabela 16 e o gráfico da figura 40 abaixo mostram o estudo desenvolvido a fim de ver a influência do azul de bromofenol em diferentes concentrações, os pHs foram medidos em dois aparelhos diferentes calibrados com as mesmas soluções tampão a fim de garantir que o erro não esteja residindo em nenhum instrumento.

Tabela 16 - Comparaçao pH em soluções com diferentes concentrações de azul de bromofenol.

concentração (uM)	Água deionizada	0.1	1	5	7.5	10	15	24
Mettler Toledo Fiveeasy	6,45	6.53	6.6	6.49	5.27	4.88	4.68	4.49
Accumet AB150	5,73	6.72	7.06	7.04	5.14	4.98	4.65	4.55

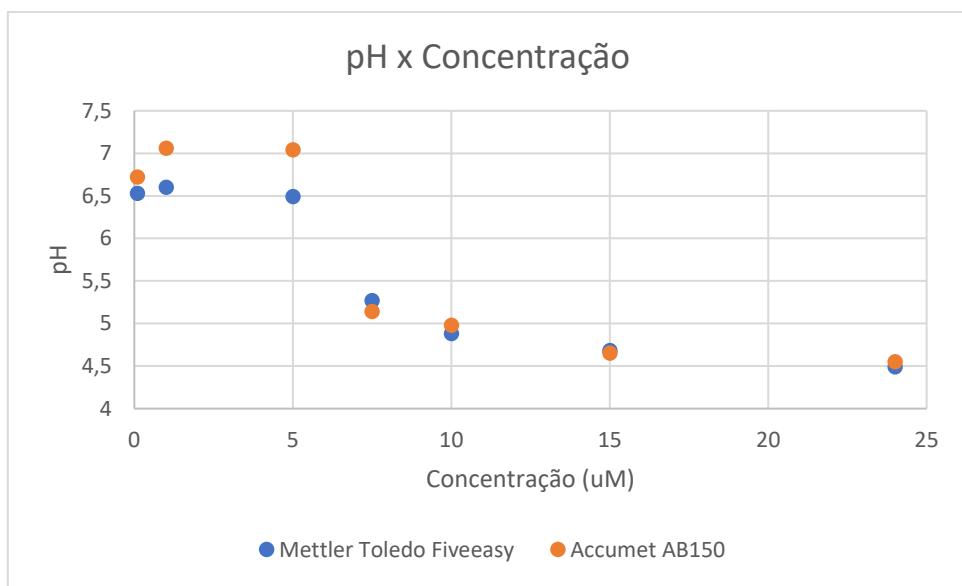


Figura 40 - Comparaçao pH em soluções com diferentes concentrações de azul de bromofenol.

Tabela 17 - Comparação do pH de soluções 7,5 μM azul de bromofenol

Solução 7,5 μM Azul de Bromofenol	
pH solução de 18/09/2019	8,62
pH solução tabela 16 solução de 11/10/2019	5,14

Analizando a tabela 17 e a figura 40, conclui-se que o indicador de pH possui uma grande influência sobre o pH da amostra, mostrando uma clara tendência de acidificação com o aumento da concentração de azul de bromofenol. Todavia os dados apresentados na tabela 17 refutam a afirmação recém feita, porém ainda é possível afirmar que o indicador possui extrema influência sobre a concentração hidrogeniônica, a única conclusão mais assertiva que se pode obter dos dados apresentados nas tabelas 16 e 17 e na figura 40 é de que o reagente usado não possui comportamento uniforme, a explicação mais plausível para essa discrepância de resultados reside no fato que o indicador de pH pode se conectar a íons presentes na água deionizada, que não foram eliminados durante o processo de deionização.

Portanto, para minimizar esse efeito colateral do indicador de pH, foi testado a adição de hidróxido de sódio a solução para atingir o valor de pH inicial da amostra sempre 7,00. Definido um plano de ação para os comportamentos divergentes do pH inicial das amostras foi-se realizado novos experimentos, porém agora adicionando NaOH a solução a fim de iniciar os procedimentos com a concentração hidrogeniônica no valor igual 7,00.

Para a nova sequência de experimentos foi utilizada a mesma solução-mãe que deu origem aos resultados de 18 de setembro de 2019, portanto utilizou-se as mesmas curvas de calibração obtidas nessa data. Os espectros apresentados nas figuras 41, 43 e 50 abaixo foram obtidos a partir da mesma solução de 7,5 μM com adição de hidróxido de sódio até que o pH atingiu o valor de 6,96; o experimento foi realizado em triplicata para garantir uma conclusão adequada sobre a reproduzibilidade do método em gerar resultados confiáveis para a determinação do pH da fase líquida de sistemas em diferentes pressões de CO_2 , com este inclusive atingindo o seu estado de composto supercrítico.

Para as análises de pH x pressão foram utilizadas as seguintes linhas de tendência da curva de calibração de 18 de setembro de 2019:

- Polinomial

$$pH = 1.0281(Abs)^4 + 5.1762(Abs)^3 - 9.4393(Abs)^2 + 6.2302(Abs) + 2.399$$

- Linear

$$pH = 2.621(Abs) + 2.6051$$

As figuras 41,43 e 45 apresentam os espectros obtidos pelo espectrofotômetro. Enquanto as figuras 42, 44 e 46 exibem as curvas de pH por pressão a partir dos cálculos realizados a partir das curvas de calibração exibidas acima com os dados de absorbância na região do espectro violeta (~590 nm) adquiridos dos espectros.

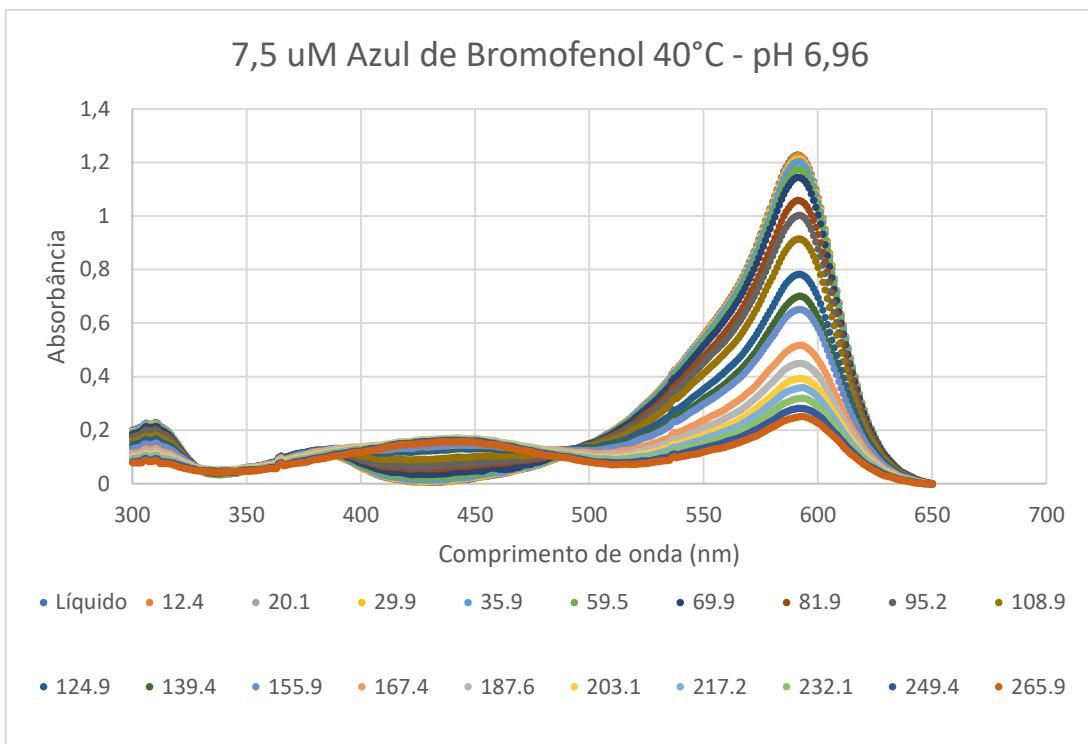


Figura 41 - espectros obtidos em diferentes pressões em 25.10.19

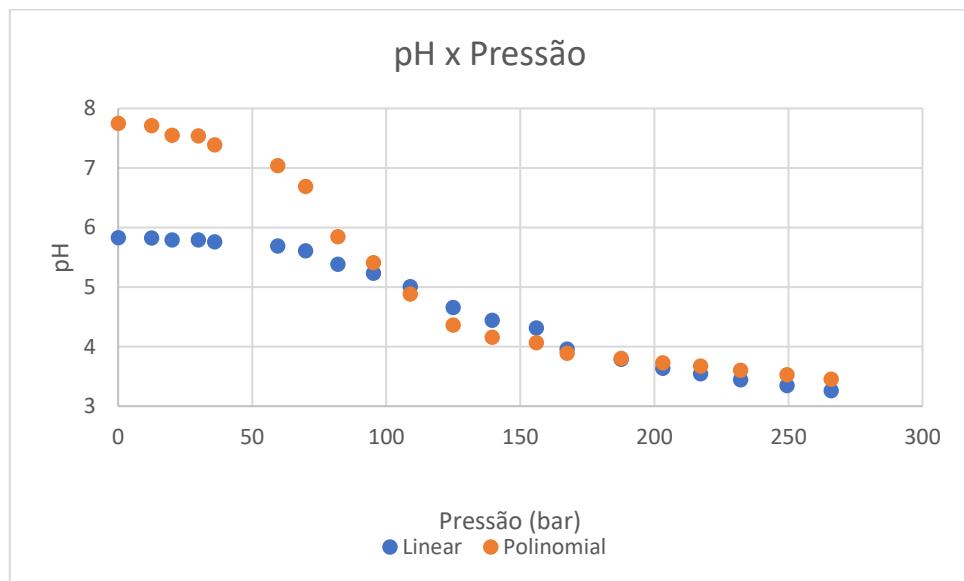


Figura 42 - pH x pressão obtido em 25.10.19

Analisando o gráfico acima da figura 42, percebe-se que para pressões inferiores a 95 bar os resultados obtidos pela curva de calibração polinomial possuem uma grande discrepância em relação a linear, a 0 bar, enquanto aquela apresenta um pH de 7,74 esta apresenta na mesma condição o valor de 5,83; de acordo com o gráfico exibido na figura 17, a aderência da curva de calibração polinomial ao observado experimentalmente é superior ao encontrado para a curva de comportamento linear,

aquele possui R^2 de 0,999 e esta de 0,9712. Portanto para uma análise assertiva só será levado em conta os resultados apresentados pela curva polinomial.

De acordo com os pontos obtidos pela equação polinomial o pH inicial foi de 7,75, enquanto o real medido pelo pHmetro foi de 6,96 uma diferença de 11,35% e ao final do experimento o valor obtido foi 3,45 em uma pressão de 266 bar; não é possível aplicar o valor de erro sobre esse valor a fim de determinar o pH real nessa condição, visto que a margem do erro do pHmetro em faixas mais ácidas é menor ao encontrado na faixa neutra, visto que o equipamento utilizado possuía um eletrodo específico e mais preciso para pHs inferiores a 5,00, portanto se o pH fosse medido por equipamento adequado e calibrado nessa condição de pressão ele seria estatisticamente mais próximo do valor obtido via experimento adotado durante esse projeto, 3,45, do que 3,84; valor obtido aplicando a diferença de 11,35% sobre o valor 3,45.

Analizando o comportamento da curva laranja é possível perceber que seu comportamento não possui quedas e crescimento súbitos durante todo o intervalo de pressão a que foi submetido a solução. Apresentando uma queda mais abrupta a partir de 60 bar até 125 bar, o ponto que o gás carbônico atinge seu estado supercrítico (< 71 bar) não culmina em nenhum efeito perceptível sobre o pH. O mesmo experimento foi realizado mais duas vezes a fim de garantir a reproduzibilidade do método, os gráficos 48 e 49 abaixo representam a primeira réplica realizada, em 28 de outubro de 2019.

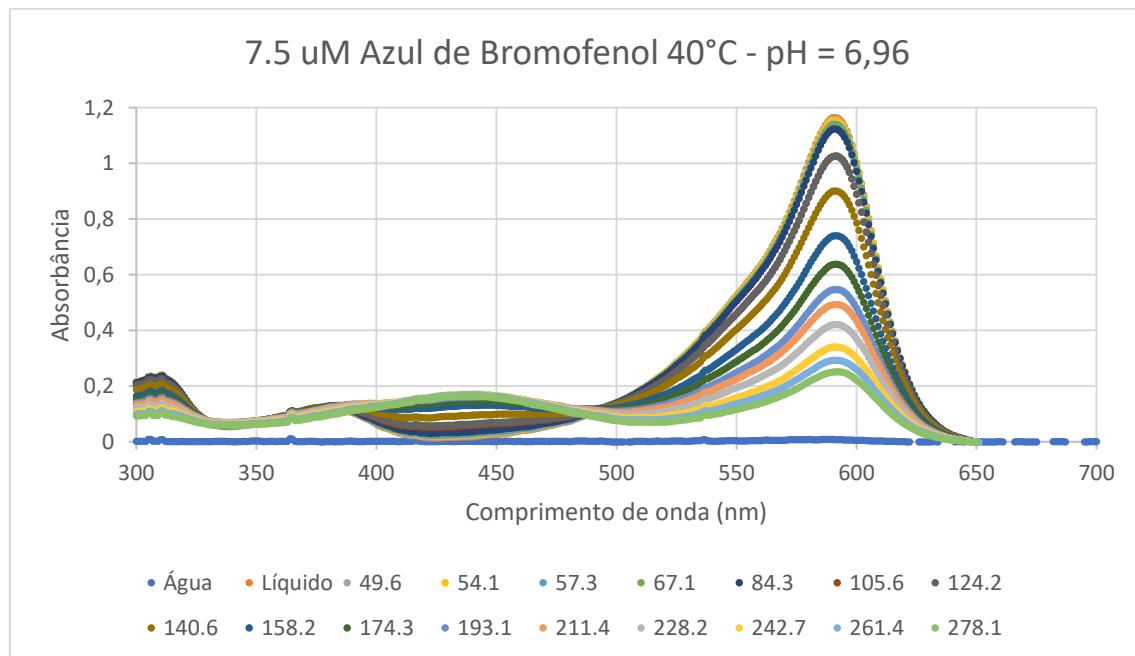


Figura 43 - espectros obtidos em diferentes pressões em 28.10.19

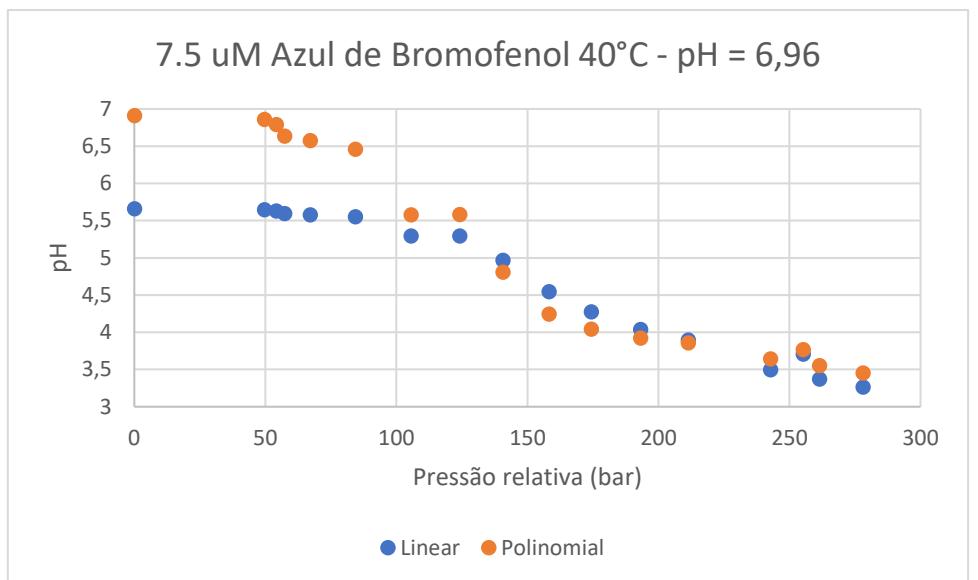


Figura 44 - comparação pH x pressão

Assim como observado na figura 42, também foi observado uma grande diferença de pH entre os dados obtidos pela curva de calibração linear e polinomial até a pressão de 105,6 bar. O comportamento da curva se assemelha bastante ao encontrado na figura 42 e o pH final obtido em ambos os gráficos é igual, 3,45, enquanto o pH inicial, pressão manométrica 0 bar o pH foi 6,91; ou seja, uma diferença de apenas 0,72% em relação ao obtido ao medido no pHmetro, 6,96. Novamente quando o CO₂ atingiu seu estado de supercrítico não gerou qualquer mudança perceptível no comportamento do pH, analisando rapidamente os gráficos das figuras 42 e 44 é possível definir que a réplica obtida é estatisticamente equivalente ao experimento original, todavia uma tréplica, figuras 45 e 46, foi realizada para que essa afirmação seja concluída com um alto grau de assertividade.

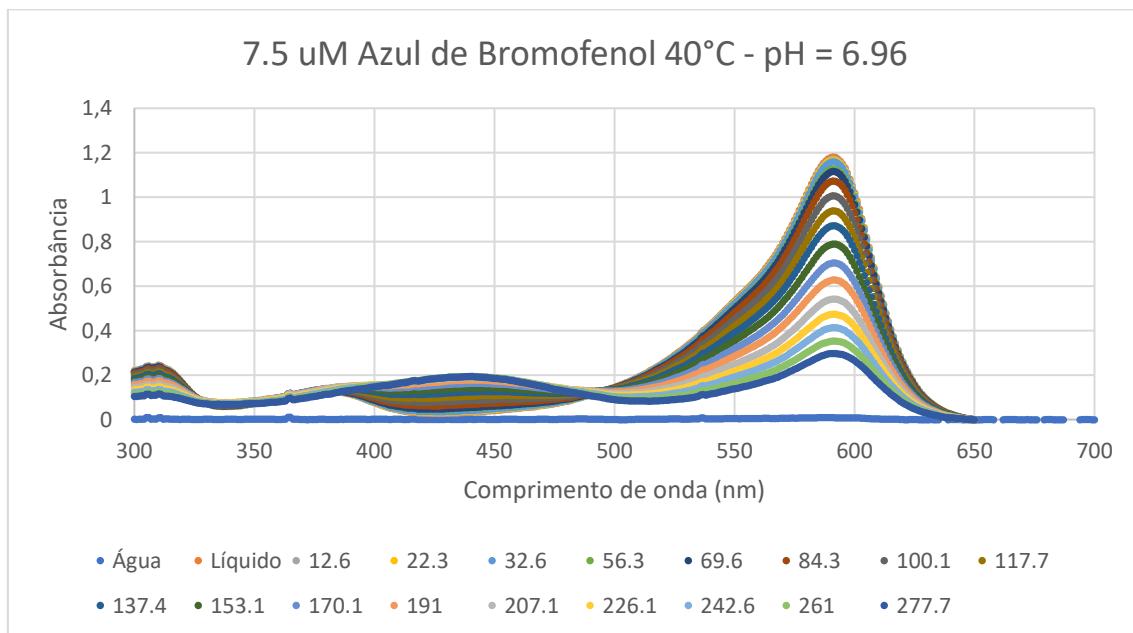


Figura 45 - espectros obtidos em diferentes pressões em 29.10.19

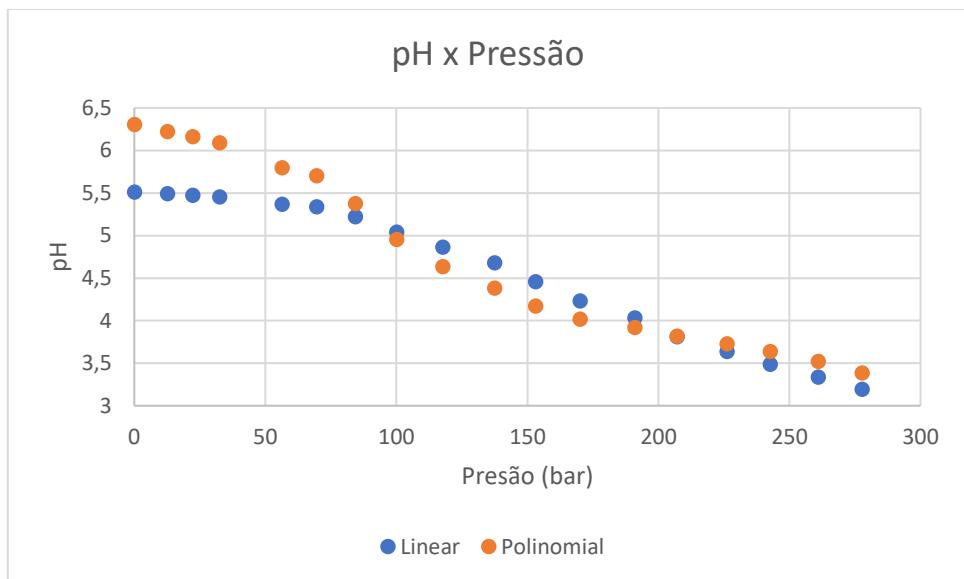


Figura 46 - comparação pH x pressão

Analizando o gráfico da figura 46 acima, novamente observa-se diferença de pH entre os dados obtidos pela curva de calibração linear e polinomial até a pressão de 84,3 bar. O comportamento da curva se assemelha bastante ao encontrado nas figuras 42 e 44 e o pH final obtido, 3,38, é extremamente próximo ao encontrado em ambos os gráficos anteriores, 3,45, diferença de apenas 2,03%; estatisticamente falando para um intervalo de confiança de 95% esses valores são estatisticamente iguais, portanto a conclusão inicial sem uma análise profunda é de que os três experimentos realizados garantem que o método experimental utilizado possui alta reprodutibilidade desde que os fatores externos como: célula de alta pressão, espectrofotômetro e aspectos internos: pH da solução e temperatura; sejam mantidos e controlados.

Para uma análise mais profunda da viabilidade do método experimental utilizado, construiu-se o gráfico das figuras 47 e 48 e das tabelas 18 e 19. Na tabela 18 e na figura 47 utilizou-se somente os dados gerados pela curva de calibração de comportamento linear dos três experimentos realizados. A figura 48 exibe os dados obtidos pela curva de calibração linear dos três experimentos realizados, identificados pelo dia em que foram realizados, a partir desses dados calculou-se a média deles, então esses dados foram inseridos no gráfico e determinado via software as curvas de tendências de todos os dados inseridos no gráfico.

A partir das linhas de tendência foi possível construir a tabela 18, na qual se compara os dados de pH para pressões específicas, podendo assim comparar os dados e conseguir definir a equação que rege o fenômeno da determinação do pH da fase aquosa de sistemas a base de CO₂.

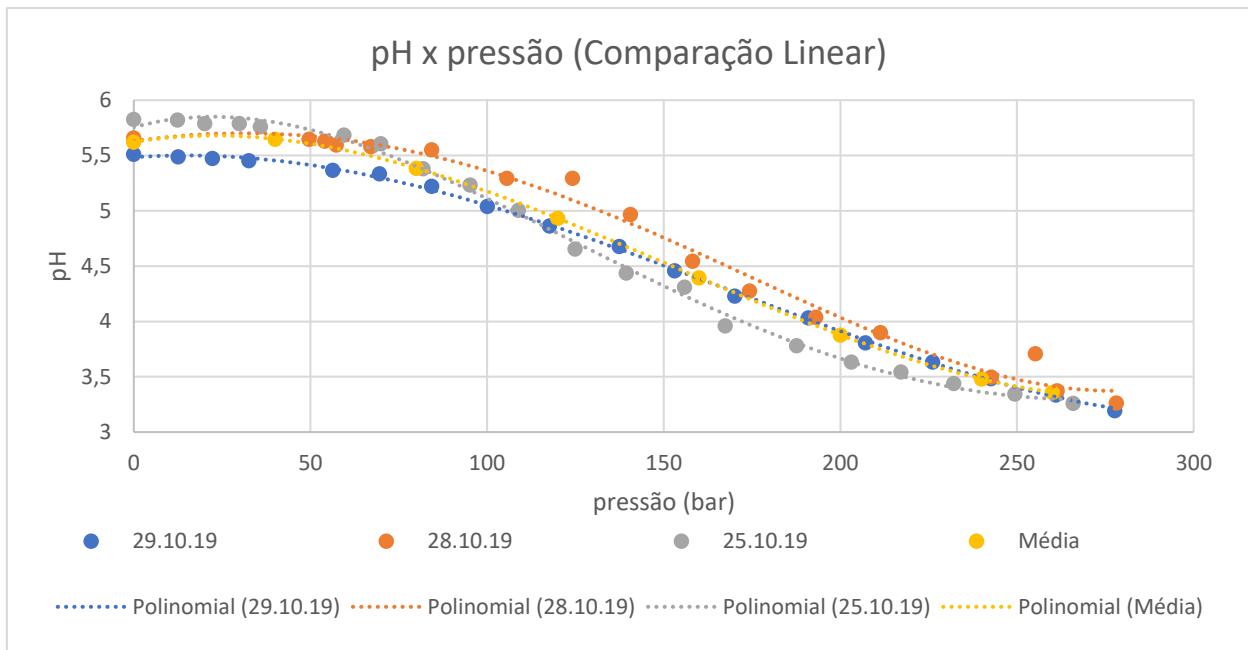


Figura 47 - comparação pH x pressão

- Linha de tendência de 29 de outubro de 2019:

$$pH = 8,05 \cdot 10^{-11}P^4 + 1,29 \cdot 10^{-7}P^3 - 7,96 \cdot 10^{-5}P^2 + 2,25 \cdot 10^{-3}P + 5,48$$

- Linha de tendência de 28 de outubro de 2019:

$$pH = 6,99 \cdot 10^{-10}P^4 - 1,18 \cdot 10^{-7}P^3 - 6,65 \cdot 10^{-5}P^2 + 4,44 \cdot 10^{-3}P + 5,63$$

- Linha de tendência de 25 de outubro de 2019:

$$pH = -8,22 \cdot 10^{-10}P^4 + 8,17 \cdot 10^{-7}P^3 - 2,28 \cdot 10^{-4}P^2 + 9,00 \cdot 10^{-3}P + 5,75$$

- Linha de tendência da média:

$$pH = -1,42 \cdot 10^{-11}P^4 + 2,76 \cdot 10^{-7}P^3 - 1,24 \cdot 10^{-4}P^2 + 5,22 \cdot 10^{-3}P + 5,62$$

Tabela 18 - Dados obtidos da linha de tendência

	Data	Pressão (bar) LINEAR							
		0	40	80	120	160	200	240	260
pH	29.10.19	5.48	5.46	5.23	4.85	4.39	3.92	3.50	3.34
	28.10.19	5.63	5.70	5.53	5.15	4.61	4.03	3.55	3.41
	25.10.19	5.75	5.80	5.40	4.80	4.18	3.68	3.39	3.33
Desvio Relativo em relação à média	29.10.19	-2.44%	-3.43%	-2.96%	-1.66%	-0.07%	1.05%	0.57%	-0.68%
	28.10.19	0.15%	0.82%	2.66%	4.34%	4.95%	3.99%	2.07%	1.48%
	25.10.19	2.29%	2.61%	0.30%	-2.68%	-4.87%	-5.04%	-2.64%	-0.80%
pH Médio		5.62	5.65	5.38	4.93	4.40	3.88	3.48	3.36

Analizando a tabela 18 acima, é possível perceber ao definir o pH inicial da amostra foi possível obter uma reproduzibilidade fantástico do método experimental, visto que o desvio relativo em relação à média foi inferior a 5% em todos os casos apresentados acima, ou seja, estatisticamente os três experimentos apresentaram os mesmos resultados.

Visto que a curva de calibração de comportamento polinomial apresenta aderência superior, $R^2 = 0,999$, a de comportamento linear, $R^2 = 0,9712$; portanto os mecanismos utilizados no gráfico da figura 47 e tabela 18 foram aplicados nos dados gerados pela equação polinomial obtida do experimento da curva de calibração gerando a figura 48 e a tabela 19 abaixo:

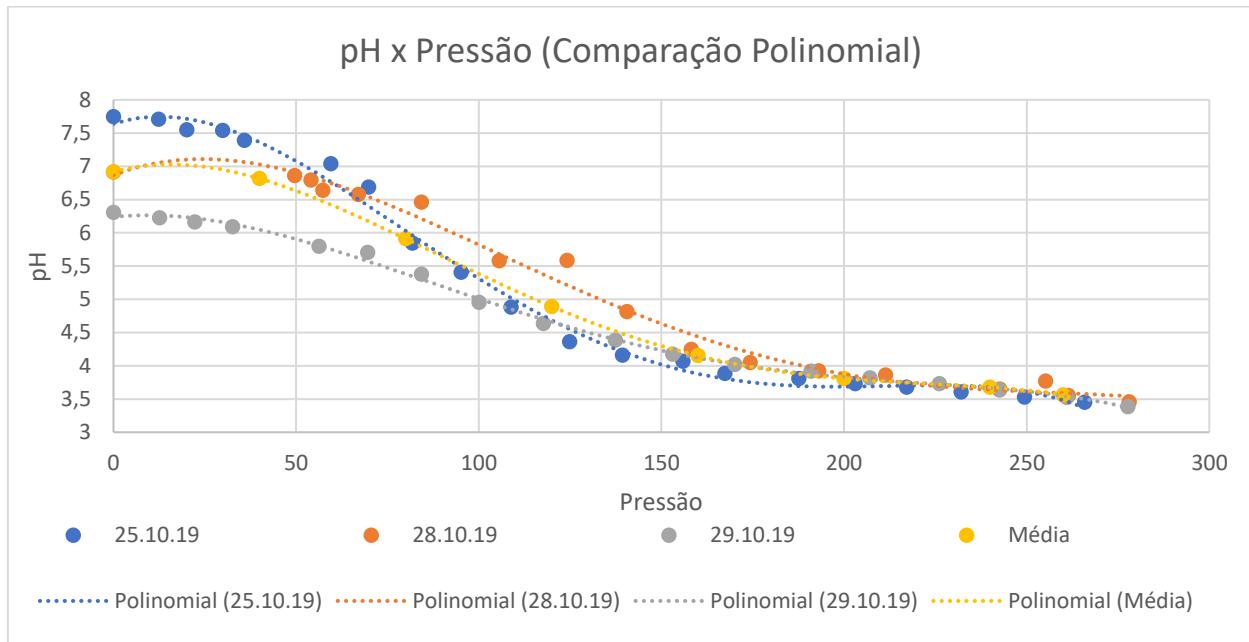


Figura 48 - Comparação pH x pressão

- Linha de tendência de 25 de outubro de 2019:

$$pH = -7,94 \cdot 10^{-9}P^4 + 4,62 \cdot 10^{-6}P^3 - 7,95 \cdot 10^{-4}P^2 + 1,80 \cdot 10^{-2}P + 7,64$$

- Linha de tendência de 28 de outubro de 2019:

$$pH = -3,20 \cdot 10^{-9}P^4 + 2,32 \cdot 10^{-6}P^3 - 5,16 \cdot 10^{-4}P^2 + 2,11 \cdot 10^{-2}P + 6,87$$

- Linha de tendência de 29 de outubro de 2019:

$$pH = -2,88 \cdot 10^{-9}P^4 + 1,78 \cdot 10^{-6}P^3 - 3,29 \cdot 10^{-4}P^2 + 5,70 \cdot 10^{-3}P + 6,24$$

- Linha de tendência da média:

$$pH = -4,68 \cdot 10^{-9}P^4 + 2,91 \cdot 10^{-6}P^3 - 5,47 \cdot 10^{-4}P^2 + 1,49 \cdot 10^{-2}P + 6,92$$

Tabela 19 - Dados obtidos das linhas de tendência

	Data	Pressão (bar) (POLINOMIAL)							
		0	40	80	120	160	200	240	260
pH	25.10.19	7.64	7.36	6.03	4.69	3.88	3.68	3.66	3.45
	28.10.19	6.87	7.03	6.31	5.32	4.44	3.89	3.67	3.63
	29.10.19	6.24	6.05	5.38	4.67	4.13	3.85	3.71	3.61
Desvio Relativo em relação a média	25.10.19	10.46%	8.07%	2.07%	-4.15%	-6.52%	-3.34%	-0.54%	-3.13%
	28.10.19	-0.67%	3.16%	6.82%	8.74%	6.98%	2.17%	-0.30%	1.87%
	29.10.19	-9.78%	-11.23%	-8.89%	-4.59%	-0.46%	1.17%	0.84%	1.26%
pH Médio		6.92	6.81	5.91	4.89	4.15	3.81	3.68	3.56

De acordo com a tabela 19 acima é possível verificar que em apenas dois casos os desvios relativos em relação à média foram superiores a 5%, todavia como esses valores são próximos desse limite é possível considerar com certa assertividade de que estatisticamente os três experimentos realizados apresentam os mesmos resultados.

A tabela 20 abaixo compara os resultados das últimas linhas das tabelas 18 e 19, ou seja, compara os valores de pHs obtidos através das equações médias geradas a partir das curvas de calibração de comportamento linear e polinomial:

Tabela 20 - Comparação pHs gerados pelas equações médias

pH Médio linear	5.62	5.65	5.38	4.93	4.40	3.88	3.48	3.36
pH Médio polinomial	6.92	6.81	5.91	4.89	4.15	3.81	3.68	3.56
Desvio relativo em relação ao pH Médio linear	18,78 %	20,53 %	9,85 %	0,81 %	5,68 %	1,80 %	5,75 %	5,95 %

E, portanto, a equação que determina o pH em função da pressão e soluções com temperatura em 40°C e pH inicial igual a 6,96 depende da curva de calibração escolhida, que pode ser tanto a de comportamento linear quanto polinomial. Porém como o estudo foi feito via espectrofotometria, ou seja, segue os preceitos da Lei de Beer [11], portanto a escolha mais adequada de equação de regimento do fenômeno é a equação média gerada pela curva de calibração de comportamento linear:

$$pH = -1,42 \cdot 10^{-11}P^4 + 2,76 \cdot 10^{-7}P^3 - 1,24 \cdot 10^{-4}P^2 + 5,22 \cdot 10^{-3}P + 5,62$$

5. Conclusão e Próximos Passos

De acordo com os objetivos pré-determinados no início desse relatório:

- Determinação do pH da fase líquida de sistemas de alta pressão com alta presença de dióxido de carbono;
- Possibilidade de manter constante o pH de sistemas de alta pressão a partir do uso de soluções tampão.

Revisitados os objetivos ao final desse relatório é possível dizer que ambos foram atingidos com sucesso. Através do controle de todas as variáveis internas e externas como: pH inicial da solução, temperatura, célula de alta pressão, quantidade de luz presente dentro do espectrofotômetro foi possível desenvolver um método confiável e reproduzível para a determinação do pH da fase líquida de sistemas de alta pressão até mesmo em condições em que o composto gasoso esteja na sua condição de supercrítico. A partir de uma solução com pH inicial igual a 6,96 e temperatura de 40°C a equação que promove o cálculo do pH em função da pressão é:

$$pH = -1,42 \cdot 10^{-11}P^4 + 2,76 \cdot 10^{-7}P^3 - 1,24 \cdot 10^{-4}P^2 + 5,22 \cdot 10^{-3}P + 5,62$$

Através de simples soluções tampão de citrato de sódio dihidratado e ácido cítrico foi possível manter constante o pH da solução independentemente da quantidade de gás carbônico inserido no sistema, gerando a incrível possibilidade para inúmeros processos industriais de aumentar as taxas de conversão de suas reações além da possibilidade de determinar compostos intermediários reacionais.

Visto que todo o projeto foi realizado apenas com um indicador de pH que possuía faixa de atuação apenas entre os valores 5,5 e 3,0; para um próximo projeto seria imprescindível a utilização de outros compostos que atuem em outras faixas, assim como o Azul de Bromotimol, que atua em 6,0 e 7,5. Assim como se sugere a utilização de outros indicadores em um projeto futuro também seria de vital importância acessar o comportamento de outras soluções tampão a fim de garantir diferentes faixas de pH a ser mantida constante assim como garantir o melhor tampão ao processo a fim de que os compostos escolhidos não reajam com os reagentes da reação a ser otimizada.

6. Referências Bibliográficas

- [1] Profile, S. E. E. (2016). *IMPORTANCE OF SUPERCRITICAL FLUID EXTRACTION TECHNIQUES IN*. (January 2015).
- [2] Sapkale, G. N., Patil, S. M., Surwase, U. S., & Bhatbhage, P. K. (2010). - A REVIEW SUPERCRITICAL FLUID EXTRACTION, 8(2), 729–743.
- [2] KarenL. Toews and C. M. Wai, R. M. S. (1995). pH-Defining Equilibrium between Water and Supercritical CO₂. influence on SFE of Organics and Metal Chelates. *Anal. Chem.*, 67(22), 4040–4043.
- [3] <https://chemistry.tutorvista.com/inorganic-chemistry/homogeneous-catalyst.html> (Acessado em 01/11/2018).
- [4] Environ, E. (2012). Environmental Science Second-coordination-sphere and electronic effects enhance iridium (III) -catalyzed homogeneous hydrogenation of carbon dioxide in water near ambient temperature and pressure †, 7923–7926. <https://doi.org/10.1039/c2ee21888g>
- [5] Programme, R. G. (n.d.). The solubility of supercritical CO₂ into pure water and synthetic Utsira porewater.
- [6] Aprendizado, R. D. O. (2011). *Anotações do professor*.
- [7] Company, C. C., Arbor, A., & Company, C. C. (2018). *SAFETY DATA SHEET BROMOPHENOL BLUE*
- [8] Norit. (2015). Safety Data Sheet. *Material Safety Data Sheet, BROMOTHYMOL BLUE*
- [9] <https://www.aatbio.com/resources/buffer-preparations-and-recipes/citrate-buffer-ph-3-to-6-2> (Acessado em 01/01/2019)
- [10] <https://www.aatbio.com/resources/buffer-preparations-and-recipes/phosphate-buffer-ph-5-8-to-7-4> (Acessado em 01/01/2019)
- [11] Strong, F. C. (1952). Theoretical Basis of the Bouguer-Beer Law of Radiation Absorption. *Analytical Chemistry*, 24(2), 338–342. <https://doi.org/10.1021/ac60062a020>
- [12] <https://www.vernier.com/tl/2589/> (Acessado em 25/11/2019)

7. Anexo

Um dos possíveis próximos passos discutidos na sessão de conclusão é a realização do mesmo procedimento experimental, porém agora utilizando o composto azul de bromotimol como indicador de pH, visto que sua faixa de atuação é superior a encontrada no azul de bromofenol, a tabela 21 abaixo mostra a faixa de atuação dos dois indicadores de pHs citados:

Tabela 21 - Tabela indicadores de pH e as suas respectivas cores em seus limites inferiores e superiores.

Indicador	Cor a pH baixo	Intervalo de pH	Cor a pH alto
Azul de Bromofenol	amarelo	3.0 – 5.5	violeta
Azul de Bromotimol	amarelo	6.6 – 7.6	azul

O estudo discorrido acima aborda apenas ao estudo da faixa de pH inferior a 5.5; portanto seria imprescindível a análise da faixa de 7,0 até 5,5, visto que a solução antes de ser introduzida no sistema de alta pressão possui pH neutro e com a injeção de gás carbônico no sistema esse valor apresentará decaimento até o valor encontrado de 3,5 durante o estudo descrito neste relatório.

Inicialmente, estava previsto no escopo desse projeto a realização dessa segunda etapa de experimentos com azul de bromotimol como indicador de pH e solução fosfórica como solução tampão, esta usada para entender se também nessa faixa de pH este valor se mantém constante em um grande intervalo de pressão. Todavia, devido ao fato de o experimento em questão ter sido realizado múltiplas vezes visto que os resultados diferiam consideravelmente, foi necessário investigar a causa raiz destas incongruências, a fim de que se obtivesse um resultado confiável e reproduzível. Porém as etapas iniciais do estudo com azul de bromotimol foi realizado, as sessões abaixo indicam o que foi realizado para o andamento do projeto com este indicador de pH.

7.1 Azul de bromotimol

Assim como feito com o indicador azul de bromofenol, também foi necessário determinar a concentração de azul de bromotimol a fim de que os espectros gerados pelo espectrofotômetro fossem de boa resolução com picos bem desenvolvidos nos comprimentos de onda referentes as cores amarela e azul.

Segundo o protocolo [6], dissolve-se 0,1g em de indicador em 200mL de água desmineralizada, tal processo de diluição resulta em uma concentração molar de:

$$[\text{azul de bromotimol}] = \frac{0,1 \text{ g}}{0,2 \text{ L} \cdot 624,35 \text{ g/mol}} = 800,83 \mu\text{M}$$

Todavia, devido a inexistência de abundância de matéria prima e o aprendizado adquirido com o processo realizado para azul de bromofenol, testes com diluições em diferentes proporções foram realizados. O primeiro foi feito com a diluição de 0,0102g

de indicador em 100 mL de água desmineralizada, resultando em uma concentração de 160 μ M. Diluição exemplificada na figura 49 a seguir:

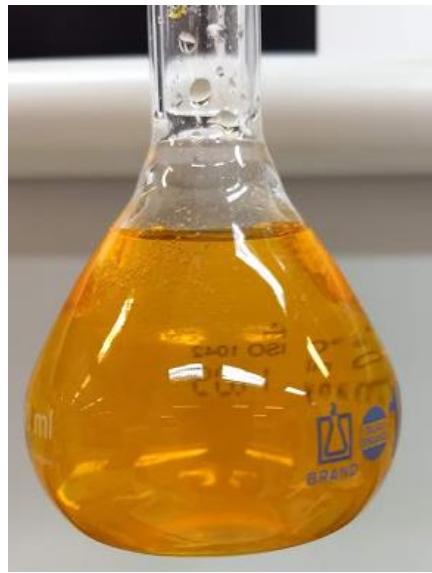


Figura 49 - Azul de bromotimol 160 μ M

Obtendo então o seguinte espectro, já com as correções necessárias de corrigir o baseline do espectro e a eliminação dos comprimentos de onda inferiores a 300nm, devido a absorção de ondas desse intervalo pela janela de safira presente no reator:

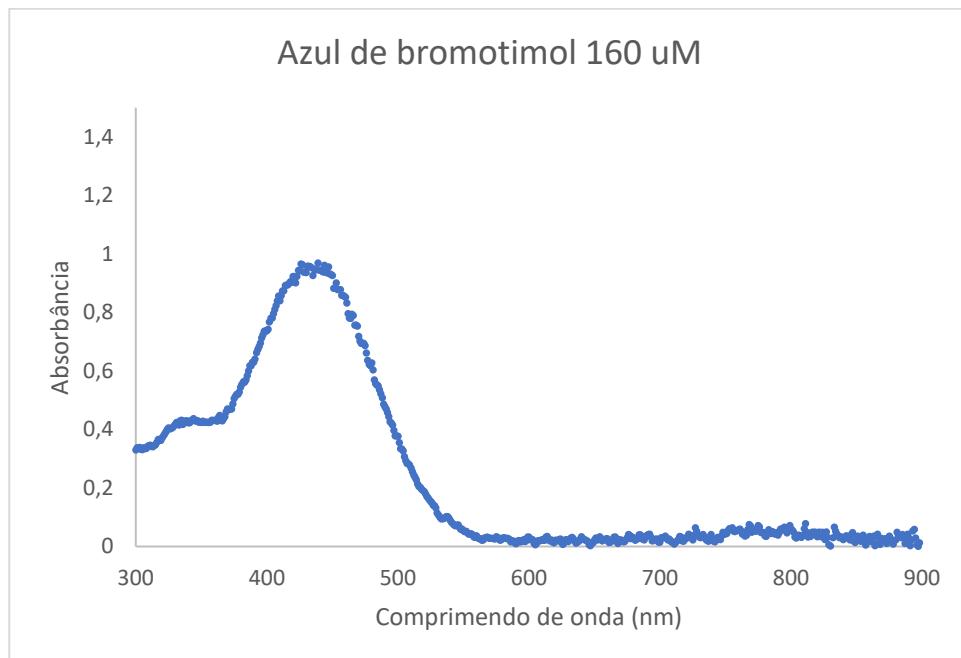


Figura 50 – Espectro azul de bromotimol 160 μ M.

Em relação a faixa de espectro da cor amarela, a solução de azul de bromotimol a 160 μ M forneceu um espectro com boa resolução e pico bem desenvolvido, o que é

razoavelmente mais fácil devido ao fato dessa tonalidade ser menos intensa que azul. Portanto para decidir se essa concentração de indicador será o definitivo para o trabalho a ser desenvolvido, foi necessário avaliar o espectro gerado na faixa de comprimento de onda correspondente a cor azul, o que para o indicador azul de bromotimol é em pHs superiores a 6,0.

Logo, foi-se adicionado a solução de azul de bromotimol 160 μM uma pequena alíquota de hidróxido de sódio até o pH atingir o valor 7,50; a coloração azul obtida foi de uma intensidade superior a encontrada em soluções de azul de bromofenol a 10 μM , a qual foi descartada por não produzir bons espectros. Sendo assim não foi necessário submeter a solução de azul de bromotimol de pH a 7,00 ao estudo do seu espectro no espectrofotômetro, portanto uma série de testes de diluição foram feitos a partir dessa amostra.

Após seguidas diluições, a concentração ótima encontrada de azul de bromotimol foi de 32 μM , ou seja, 5 vezes mais diluída que a solução previamente manufaturada de 160 μM . Abaixo na figura 51 está representado o espectro obtido:

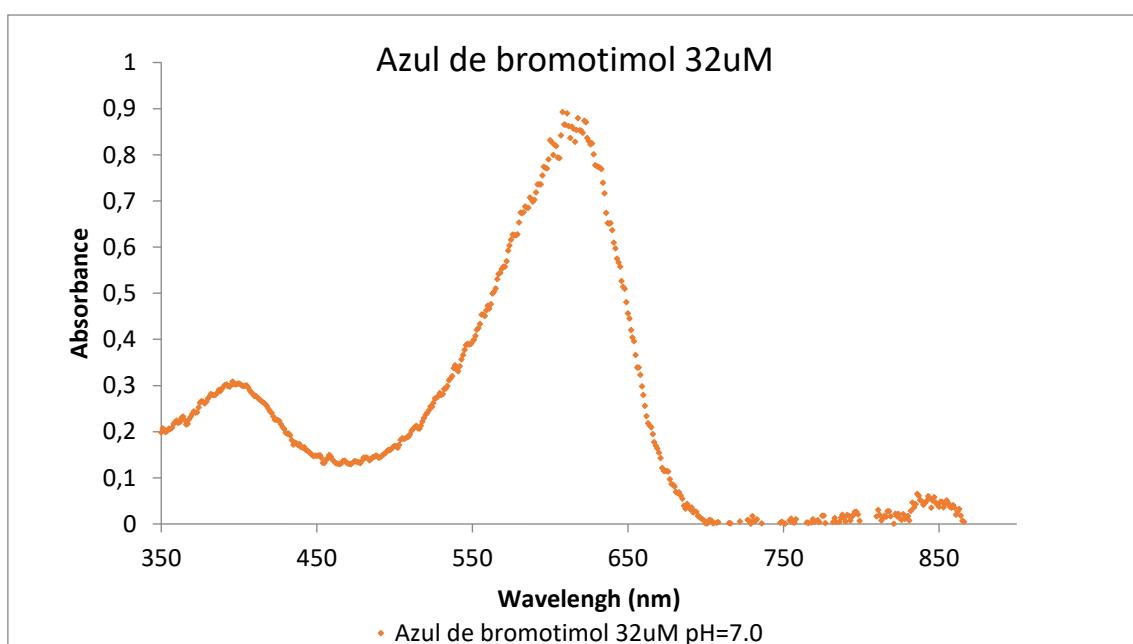


Figura 51 – Espectro azul de bromotimol 32 μM .

De acordo com o espectro fornecido pela figura 51 acima, conclui-se que a concentração de 32 μM para o indicador azul de bromotimol é razoável para ser usado durante todo o trabalho. Assim como foi determinado para azul de bromofenol, não será usada a mesma solução de azul de bromotimol durante todo o projeto devido a perda de coloração perante em diferentes condições de armazenagem, sendo necessária a manufatura de uma nova ao final de cada dia de experimento.

Com a concentração de azul de bromotimol definida em 32 μM , foram manufaturadas soluções tampões fosfato com pHs idênticos ao disponibilizado na tabela 22, portanto os pHs analisados foram os seguintes:

Tabela 22 - Soluções tampões com indicador azul de bromotimol para curva de calibração

Indicador de pH	pH	Solução Tampão
Azul de Bromotimol	6,0	Fosfato
Azul de Bromotimol	6,5	Fosfato
Azul de Bromotimol	7,0	Fosfato

Com as soluções já fabricadas, todas foram submetidas ao estudo no espectrofotômetro, os espectros gerados estão dispostos na figura 52 abaixo:

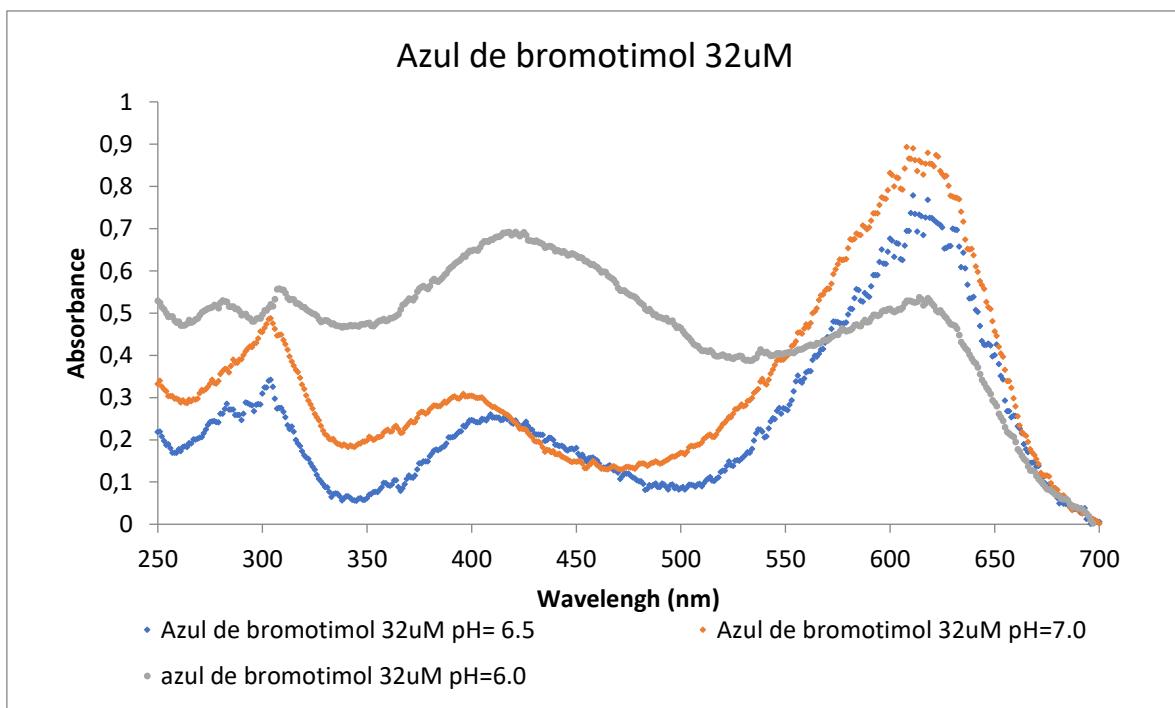


Figura 52 - Espectros da Curva de calibração Azul de Bromotimol 32 uM

Assim como nos espectros gerados durante a etapa do azul de bromofenol, os gerados na etapa do azul de bromotimol também apresentam picos das regiões amarelo e azul do visível bem resolvidos e não há sobreposição de espectro em nenhum pH realizado, portanto todas as soluções analisadas estão aptas a pertencer a curva de calibração. Devido ao fato de que o pico do comprimento de onda do azul estar mais definido e sem qualquer sobreposição, a curva será determinada a partir da amplitude do pico nessa região do espectro.

Portanto, analisando quantitativamente todos os espectros presentes na figura 52, a amplitude dos picos foi determinada no comprimento de igual a 610 nm, abaixo estão dispostos a amplitude dos picos para condição de pH analisada.

Tabela 23 - Amplitude dos picos de cada espectro da curva de calibração de azul de bromotimol em 610 nm.

pH	6,00	6,50	7,50
610 nm	0,52853	0,73735	0,86499

Reorganizando os dados da tabela 22 em um gráfico, temos a figura 53 a seguir:

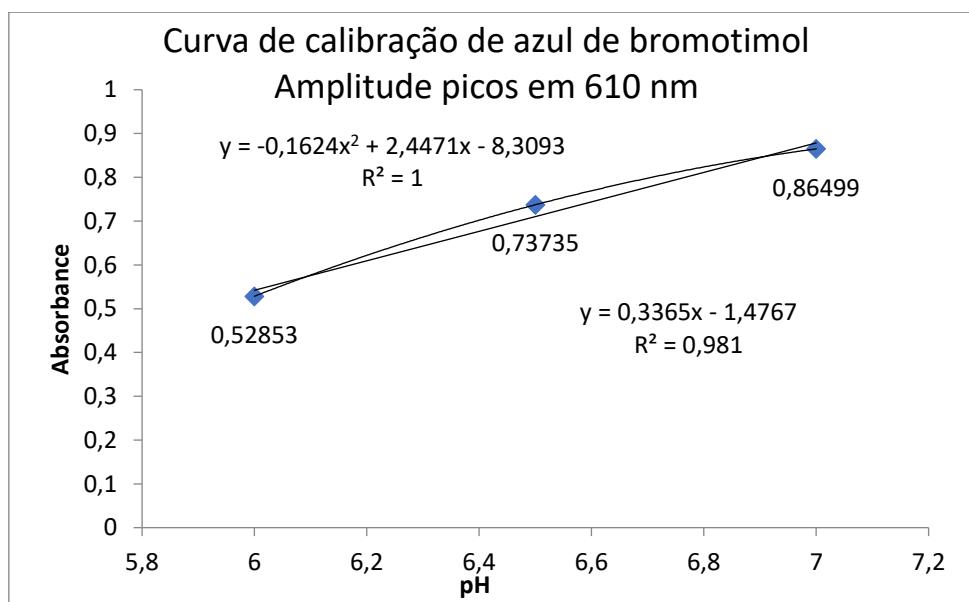


Figura 53 - Curva de Calibração Azul de Bromotimol.

Com os dados dispostos em gráfico, foi possível adicionar linha de tendência a fim de prever e deliberar mais precisamente sobre o comportamento do fenômeno. Por se tratar de um sistema muito diluído, pHs entre 6,0 e 7,0; e a concentração hidrogeniônica estar diretamente relacionada a mudança de coloração da solução, esperava-se que a curva fosse ter comportamento linear previsto pela Lei de Beer [11].

Devido ao fato desta curva de calibração ter apenas 3 pontos, a predição do fenômeno por uma linha de tendência linear é mais precisa e mais fácil de se obter do que a vista durante a curva de calibração de azul de bromofenol. Para a predição linear o R^2 alcançou o valor 0,981, o que torna a linha de tendência linear precisa interpretadora do fenômeno, todavia uma linha de tendência linear polinomial também foi levada em conta, um polinômio de segundo grau (mostrado na figura 53 acima) foi proposto, este possui o “fitting” perfeito entre predição e dados experimentais, $R^2 = 1$. Portanto para a curva de calibração de azul de bromotimol com pH entre 6,0 e 7,0 a equação regente do fenômeno é:

$$y = -0,1624x^2 + 2,4471x - 8,3093$$