



BACHARELADO EM ENGENHARIA QUÍMICA

RAFAEL DA ROCHA LIMA

**ESPECTROFOTOMETRIA COMO ALTERNATIVA À TITULAÇÃO
POTENCIOMÉTRICA NA DETERMINAÇÃO DA ALCALINIDADE DE ÁGUAS
OCEÂNICAS**

PORTO ALEGRE
Dezembro de 2022

RAFAEL DA ROCHA LIMA

**ESPECTROFOTOMETRIA COMO ALTERNATIVA À TITULAÇÃO
POTENCIOMÉTRICA NA DETERMINAÇÃO DA ALCALINIDADE DE ÁGUAS
OCEÂNICAS**

Projeto final de curso em engenharia
apresentado ao Centro Universitário Ritter
dos Reis, como parte dos requisitos para
obtenção do título de Engenheiro Químico.

Orientador: Prof. Dr. Éverton Hansen

PORTO ALEGRE
Dezembro de 2022

DEDICATÓRIA

A todos aqueles me apoiaram e estiverem ao meu lado durante toda esta jornada.

AGRADECIMENTOS

O caminho até aqui foi um grande desafio, cheio de novos conhecimentos e transformações. Sou grato a todos que fizeram, de alguma forma, parte desta jornada.

Ao professor Dr. Éverton Hansen, pelo aceite da orientação e por sempre ser solícito, contribuindo significativamente para a elaboração deste trabalho.

Ao Dr. Tiago de Abreu Siqueira, que sugeriu e incentivou este projeto e sempre se mostrou presente para ajudar com seu conhecimento.

A minha noiva, Fabíula Sarmiento Barcos, que sempre me apoiou e teve paciência nos momentos mais difíceis e sempre acreditou na minha capacidade.

A minha família que sempre me incentivou a estudar e evoluir e proporcionou condições para que eu chegasse até aqui.

Este apoio foi fundamental durante toda jornada e sem ele eu jamais chegaria até aqui.

A todos vocês, minha eterna gratidão!

RESUMO

A injeção de gás carbônico nos processos de recuperação avançada de petróleo e para aprisionamento geológico, é uma alternativa usada para reduzir o efeito deste gás na atmosfera, como o efeito estufa. Para avaliar o comportamento do CO₂ injetado ao longo do tempo, são realizadas uma série de análises químicas, sendo o teor de alcalinidade de grande importância, pois o gás injetado ocasionará reações, podendo afetar a segurança do armazenamento. O método mais utilizado para determinação da alcalinidade é a titulação potenciométrica, que exige grande quantidade de amostra e é pouco preciso. Sendo assim, uma técnica que use pouca amostra e seja mais confiável se mostra necessária. O objetivo deste trabalho foi utilizar a espectrofotometria UV/VIS como metodologia para determinar a alcalinidade de amostras de solução de carbonato de cálcio e comparar seus resultados com a titulação potenciométrica. Esta comparação mostrou que a espectrofotometria tem potencial para utilização em amostras obtidas em missões oceanográficas. Ainda assim, a técnica pode se beneficiar de otimizações, diminuindo o erro associado.

Palavras-chave: Alcalinidade; Espectrofotometria; Titulação potenciométrica.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Reservatórios geológicos	14
Figura 2: Captura capilar	16
Figura 3: Captura por solubilidade	17
Figura 4: Relação das espécies de carbonato x pH	20
Figura 5: Absorção de luz de uma solução	23
Figura 6: Curva de concentração versus pH	32
Figura 7: Curva de concentração versus condutividade.....	32
Figura 8: Curva espectrofotométrica	35
Figura 9: Correlação Potenciometria x Espectrofotometria	36

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Relações de volume para cálculo de alcalinidade.....	22
Tabela 2: Pontos da curva potenciométrica	26
Tabela 3: Resultados da titulação potenciométrica	30
Tabela 4: Cálculo da alcalinidade e do erro relativo	30
Tabela 5: Curva de calibração potenciométrica	31
Tabela 6: Concentração calculada pela equação y_2	33
Tabela 7: Concentração calculada pela equação y_3	34
Tabela 8: Absorbância medida para os pontos da curva de calibração	34
Tabela 9: Concentração calculada pela equação y_4	35

LISTA DE SIGLAS

ASTM	American Society for Testing and Materials
EOR	Enhanced Oil Recovery
UV	Ultravioleta
VIS	Vísivel

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	9
1.1	Problema de Pesquisa.....	9
1.2	Delimitação da Pesquisa.....	10
1.3	Objetivos.....	10
1.3.1	Objetivo Geral.....	10
1.3.2	Objetivos Específicos.....	10
1.4	Justificativa.....	10
2	REVISÃO DE LITERATURA.....	12
2.1	RESERVATÓRIOS GEOLÓGICOS.....	12
2.2	MECANISMOS DE CAPTURA.....	15
2.2.1	Captura Física.....	15
2.2.2	Captura Geoquímica.....	16
2.3	ALCALINIDADE.....	18
2.4	DETERMINAÇÃO DA ALCALINIDADE POR TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA.....	21
2.5	DETERMINAÇÃO DA ALCALINIDADE POR ESPECTROFOTOMETRIA UV/VIS.....	22
3	PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS.....	24
3.1	Limpeza e descontaminação dos materiais.....	24
3.2	Produção das amostras com alcalinidade conhecida.....	24
3.3	Determinação da Alcalinidade pelo Método Potenciométrico.....	25
3.4	Determinação da CURVA Potenciométrica.....	25
3.5	Determinação da Alcalinidade pelo Método Espectrofotométrico.....	26
3.5.1	Preparo da solução indicadora de azul de bromofenol.....	26
3.5.2	Preparo das amostras e padrões.....	27
3.5.3	Procedimento experimental para determinação da alcalinidade.....	27

3.6	Análise estatística.....	27
3.6.1	Z-Score	28
3.6.2	Erro sistemático	28
3.6.3	Análise de variância	29
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	30
4.1	MÉTODO POTENCIOMÉTRICO.....	30
4.2	MÉTODO ESPECTROFOTOMÉTRICO.....	34
4.3	ANÁLISE COMPArATIVA DOS MÉTODOS.....	36
5	CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	38
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	40

1 INTRODUÇÃO

O efeito estufa é um processo físico que impede parte da radiação refletida pelo planeta de sair da atmosfera (HARRIS,1990). Este fenômeno tem se intensificado devido ao excesso de emissão de gás carbônico proveniente de ação humana. Uma das alternativas encontradas para diminuir a presença deste gás na atmosfera é o aprisionamento geológico, principalmente em leitos oceânicos.

Para garantir a segurança do armazenamento, deve-se analisar a estrutura geológica e as possíveis reações químicas proveniente do contato do CO₂ com outros compostos presentes na água que permeia os poros da rocha, sendo a alcalinidade desta água um dos principais dados a serem coletados (SIQUEIRA, IGLESIAS e KETZER, 2017).

Existem algumas técnicas para a determinação da alcalinidade, sendo a titulação potenciométrica o método normatizado pela *American Standard for Testing and Materials* (2003). Esta técnica exige preparação de reagentes, grande quantidade de vidrarias e volume de amostras, além de ser um processo lento. Este Trabalho se propõe a testar a técnica espectrofotométrica por UV/VIS como alternativa à normatizada, visando facilitar a análise das águas oceânicas.

Para a determinação da alcalinidade da água do mar por espectrofotometria no UV/VIS, usou-se o método descrito Sarazin, Michard e Prevot (1999), que utiliza uma solução colorante, um indicador colorimétrico e uma solução tampão.

1.1 PROBLEMA DE PESQUISA

A norma ASTM D 3875-03 define que os testes de alcalinidade sejam realizados através da titulação potenciométrica, um método que demanda alto investimento quando realizado em missões oceanográficas, além da possibilidade de haver erros associados em cada etapa do procedimento.

Quando se trata da necessidade de transporte, a espectrofotometria se torna mais barata e mais compacta, porém é necessário avaliar as seguintes questões, as quais este Trabalho se propõe a buscar por respostas:

Qual a estabilidade do método e do analito?

Quais os limites de quantificação e detecção do método?

O método é preciso e exato?

1.2 DELIMITAÇÃO DA PESQUISA

Esta pesquisa se limita a comparar os métodos analíticos para determinação da alcalinidade de águas através da análise de solução de concentração previamente conhecida.

A análise foi conduzida em um instituto de pesquisa em Porto Alegre/RS utilizando-se das vidrarias necessárias para titulação potenciométrica e o espectrofotômetro UV/VIS v1100D da Pró-Análise.

1.3 OBJETIVOS

Os objetivos do presente trabalho são apresentados a seguir.

1.3.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo geral avaliar se a espectrofotometria é um método válido e mais prático para análise da alcalinidade de águas oceânicas em alto mar.

1.3.2 Objetivos Específicos

- I. Realizar análises de alcalinidade por titulação potenciométrica e espectrofotometria em água de concentração conhecida.
- II. Avaliar a precisão e exatidão do método proposto como alternativa.
- III. Determinar os limites de detecção e quantificação do espectrofotômetro UV/VIS.
- IV. Analisar a relação custo x benefício de ambos os métodos.
- V. Verificar possíveis erros e incertezas de medição.
- VI. Comparar e apresentar os resultados obtidos.

1.4 JUSTIFICATIVA

O método *Enhanced Oil Recovery* consiste na injeção de CO₂ no leito poroso que compõe os reservatórios de óleo e gás. De acordo com Assayag (2009), para este processo é necessário avaliar a segurança do armazenamento, devido as reações químicas entre o CO₂, os fluidos contidos no reservatório e a rocha que o compõe,

que vão depender principalmente da composição da água presente nos poros do reservatório, sendo a alcalinidade desta água um dos principais dados a serem analisados.

O principal empecilho encontrado na análise de alcalinidade desta água, pelo método padrão, é a necessidade de grande quantidade de amostra, 50 a 100ml, como descrito na *American Standard for Testing and Materials* (2003). Além disso, há dificuldade em se fazer a titulação potenciométrica fora do laboratório, e o alto custo para se adquirir um titulador automático. Desta forma, a espectrometria UV/VIS pode oferecer uma alternativa menos custosa, é portátil e necessita de apenas 2ml de amostra.

A metodologia para determinação de alcalinidade por espectrofotometria UV/VIS é baseada na nota técnica descrita por Sarazin, Michard e Prevot (1999) e já é utilizada em trabalhos de campo. Como o método *Enhanced Oil Recovery* é de prática comum na indústria de óleo e gás, desde 1970 (SIQUEIRA, IGLESIAS e KETZER, 2017), ter um método de análise de alcalinidade alternativo, que seja mais rápido, mais barato e tão preciso e exato quanto o método normatizado, é de grande valor para a indústria. Desta forma, este Trabalho se propõe a analisar a possibilidade de usar esta técnica alternativa nas missões oceanográficas de um instituto de pesquisa localizado na cidade de Porto Alegre/RS.

2 REVISÃO DE LITERATURA

Neste capítulo serão apresentados os temas relacionados aos reservatórios geológicos, bem como seus mecanismos de captura. Também serão apresentados os métodos analíticos e estatísticos usados no estudo.

2.1 RESERVATÓRIOS GEOLÓGICOS

Conforme Siqueira, Iglesias e Ketzer (2017), a injeção de dióxido de carbono em formações geológicas é um procedimento comum em vários reservatórios do planeta, e tem sido considerada uma forma permanente de armazenamento, sendo uma boa solução para diminuir a emissão deste gás na atmosfera. Além disso, é uma técnica empregada em larga escala para na exploração de óleo e gás, através do método *Enhanced Oil Recovery* (EOR).

Se tem conhecimento que injetar grandes quantidades de dióxido de carbono em reservatórios geológicos pode levar a uma série de alterações físico-químicas devido a interação com os minerais e fluidos presentes, especialmente em reservatórios ricos em carbonatos. Para Assayag (2009), assim que injetado, o CO₂ passa por uma sequência de reações geoquímicas com a matriz mineral e a água contida nela, sendo a pressão, a temperatura, a mineralogia da rocha e a composição desta água de formação as principais influências nesta reação.

De todas as formações geológicas existentes, algumas apresentam potencial para o armazenamento do dióxido de carbono, como as camadas profundas de carvão, aquíferos salinos e os reservatórios depletados de óleo e gás. O aprisionamento geológico de CO₂ também pode estar associado ao processo de recuperação avançada de óleo (AJAYI, 2019).

Ainda segundo Siqueira, Iglesias e Ketzer (2017), reservatórios de carbonatos são opções atrativas para o sequestro de CO₂, já que a grande maioria dos reservatórios de óleo do planeta são mantidas neste tipo de rocha, especialmente no oriente médio, sendo um alvo interessante quando combinado com as operações do *EOR*. Além disso, a recente descoberta de reservatórios de óleo ao longo da costa brasileira, conhecida como pré-sal, é composta de formações de carbonato. A injeção de dióxido de carbono nesses reservatórios, para a prática de *EOR*, já estão em curso

no campo de Tupi, na bacia de Santos, usando o CO₂ extraído do pré-sal, que tem grandes quantidades do gás.

Os tipos de armazenamento de CO₂, conforme Ajayi (2019), podem ser classificados como naturais ou feitos pelo homem. Dos métodos naturais, temos a sequestração terrestre, que é a captura do gás carbônico da atmosfera e armazenamento no solo ou vegetação, sendo a fotossíntese o principal mecanismo desta captura.

A sequestração oceânica é outro método natural, sendo a maior base para o armazenamento do dióxido de carbono, com potencial para armazenar quarenta mil gigatoneladas do gás, sendo possível depositar noventa por cento das emissões de CO₂, como explicado por Herzog (2000). Este processo envolve a injeção de dióxido de carbono em águas de profundidade inferior a 1km em relação a movimentação de navios, linhas de encanamento ou plataformas no mar, pois nessas condições a água tem menor densidade que o gás carbônico injetado, facilitando a dispersão do mesmo (METZ, 2005).

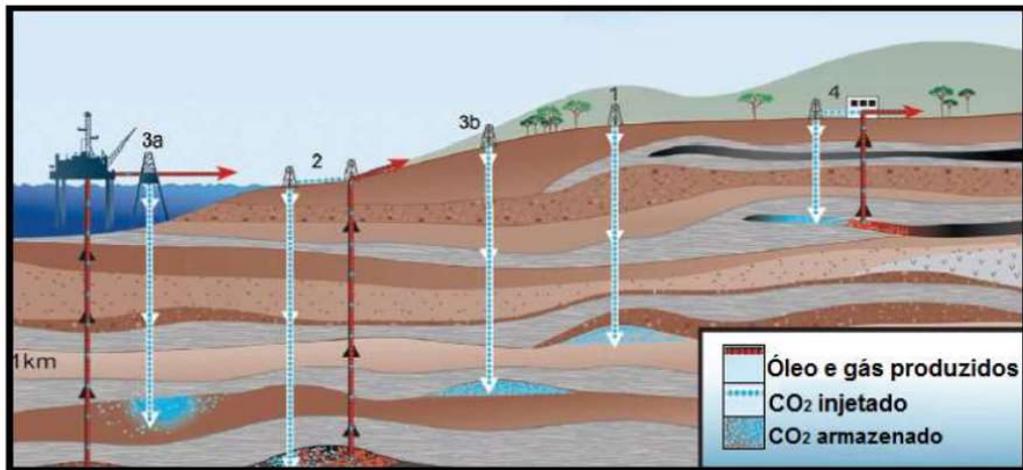
Nos métodos artificiais, temos a sequestração geológica, que é a técnica mais usada. Neste processo, o gás carbônico é estocado em estruturas geológicas como os aquíferos salinos, leitos de carvão não mineráveis e reservatórios de gás e óleo depletados. Os aquíferos salinos representam o melhor estoque para o armazenamento de CO₂ de todas as opções geológicas possíveis, graças a sua enorme capacidade de armazenamento. Bachu e Adams (2003) estimaram que cerca de 103 gigatoneladas de dióxido de carbono foram armazenadas na bacia salina do estado de Alberta no Canadá (GROBE *et al.*, 2009).

Outros modos de armazenamento, conforme Gislason e Oelkers (2014), incluem basaltos e carbonatação mineral. De todos os mecanismos geológicos, os aquíferos salinos apresentam o maior potencial de sequestração se comparados aos reservatórios de óleo e gás depletados e os leitos de carvão não mineráveis.

Os reservatórios de óleo e gás que não são mais considerados economicamente viáveis para produção de hidrocarbonetos se tornam candidatos a armazenarem gás carbônico. A sua principal vantagem, é que como já foram explorados para extração de hidrocarbonetos, sua caracterização já foi feita anteriormente, além de que essas formações já armazenaram óleo e gás por longos períodos, tornando-os bastante seguros para a injeção do dióxido de carbono.

O dióxido de carbono tem sido empregado na extração de metano de leitos de carvão mineral, como mostram Busch e Gensterblum (2011). O Metano extraído desta forma pode ser usado como fonte de energia. Leitos de carvão têm muitas fraturas, por onde o gás carbônico consegue se difundir e expulsar as moléculas de metano adsorvidas. O CO₂ se mostrou capaz de aumentar a recuperação de metano destas matrizes de 50% quando usados métodos convencionais, para 90% quando o gás é injetado. O dióxido de carbono injetado permanece preso nas formações geológicas após a extração do metano. A figura 1 mostra as opções existentes para o armazenamento geológico de CO₂.

Figura 1: Reservatórios geológicos



Opções existentes para armazenamento geológico de CO₂. (1) Reservatórios depletados de óleo e gás; (2) Recuperação avançada de petróleo (EOR); (3) Formações salinas – (a) offshore (b) onshore; (4) Camadas profundas de carvão.

Fonte: Moser (2021)

Ajayi (2019) mostra que capacidade, contenção e injetividade são as três principais características que devem ser observadas no momento da escolha do sítio geológico para armazenamento. O volume dos poros do leito rochoso deve ser adequado para que se possa armazenar grandes quantidades de gás carbônico. A injetividade é avaliada através da permeabilidade do leito, que deve assegurar que baixas pressões possam ser mantidas na boca do poço, para que se possa manter as taxas de injeção desejadas. A contenção é necessária para que o CO₂ não escape para a superfície ou invada águas subterrâneas, e se deve a rocha de baixa permeabilidade que ficam sobrepostas na formação geológica.

Para que o armazenamento do dióxido de carbono seja bem-sucedido, é necessário que ele seja armazenado no seu estado supercrítico, que se dá na temperatura de 31 °C e pressão de 74 bar. Neste estado, o gás carbônico apresenta propriedades de um líquido, mas flui como um gás. O CO₂ necessita ser estocado neste estado por causa de sua alta densidade, reduzindo a diferença de fluabilidade entre o gás e os fluidos *in situ*, como explica Grobe (2009). Embora a densidade de CO₂ seja maior quando injetada, ela se mantém significativamente menor que a densidade da água de formação que reside no leito, que fica na faixa de 1200 a 2000 kg/m³, dependendo da salinidade do meio. A implicação desta diferença de densidades é a flutuação do dióxido de carbono, que demanda a presença de rochas selo de baixa permeabilidade, que empurra o CO₂ lateralmente, formando uma interface gás-água (XIAO, 2011).

2.2 MECANISMOS DE CAPTURA

O dióxido de carbono supercrítico é armazenado através de dois principais mecanismos de captura (CONNICK *et al.*, 2005): captura física e geoquímica.

2.2.1 Captura Física

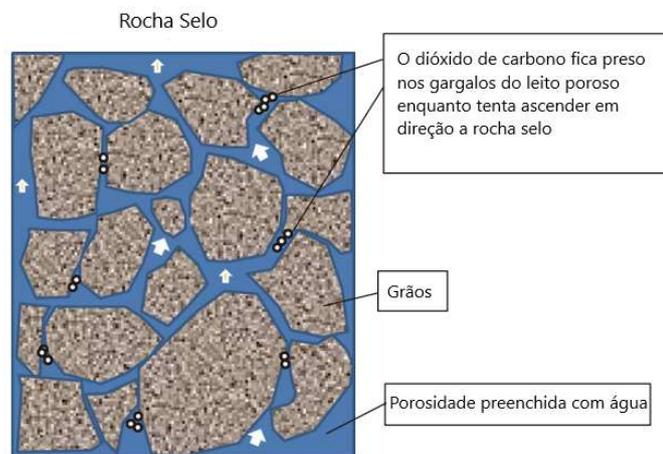
A captura física é um processo onde o gás carbônico mantém sua natureza física após a injeção no aquífero. Este tipo de captura é subdividido em outros dois, hidroestratigráfico também chamado de estrutural, e residual, também chamado de capilar. De acordo com Juanes (2006), a captura física perdura por no máximo um século.

A captura estrutural é, geralmente, a primeira forma de captura encontrada nas sequestrações geológicas, sendo um mecanismo similar o responsável por manter óleo e gás presos nos leitos por milênios. Anticlinais cobertos por rochas selo e armadilhas estratigráficas, são estruturas geológicas no armazenamento do CO₂ no seu estado supercrítico. É essencial que este tipo de captura seja maximizado para o gás injetado fique preso a longo prazo. Em reservatórios depletados, a movimentação do dióxido de carbono pode ser interrompida por poços abandonados, vedados com um tampão de cimento. O risco associado com este tipo de armazenamento são os vazamentos pela estrutura do poço ou pelos tampões. Por consequência disto, muitos

estudos estão sendo conduzidos sobre os vazamentos de CO₂ através de estruturas geológicas e poços existentes, conforme descrito por Ambrose (2017), Eke (2011) e Lewicki (2007).

Na captura capilar, o dióxido de carbono capturado percola através da formação de armazenamento, descolando os fluidos contidos no reservatório. Neste caso o CO₂ se move para cima por causa da diferença de densidade, e depois para os lados por causa das forças viscosas, com os fluidos do reservatório preenchendo o espaço restante. O mecanismo pode ser observado na figura 2.

Figura 2: Captura capilar



Fonte: Adaptado de Ajayi (2019)

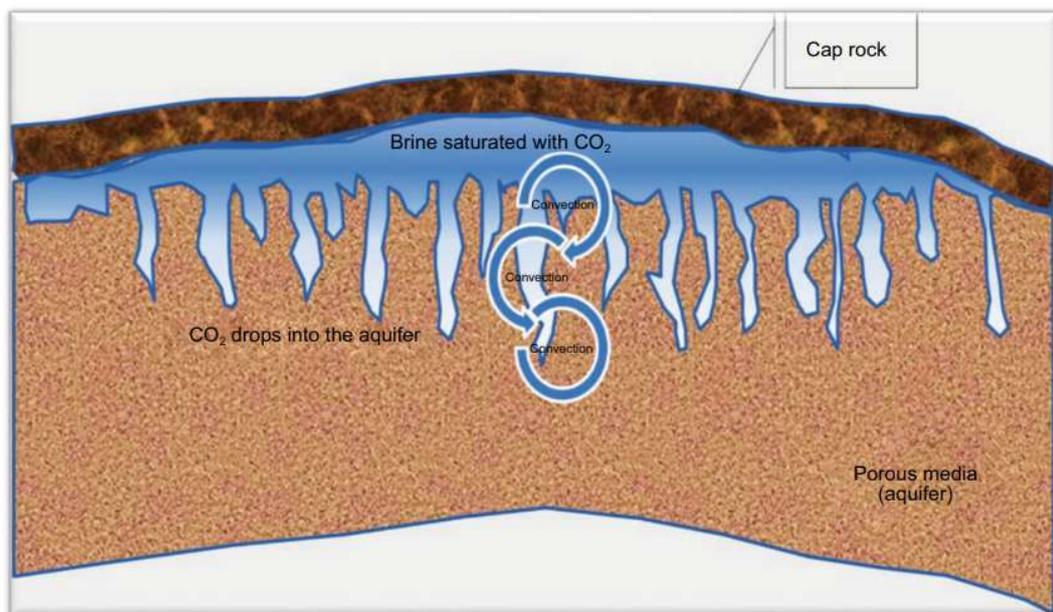
Segundo os estudos de Burnside e Naylor (2014), a captura capilar se mostrou um mecanismo mais eficiente se comparado a outros mecanismos de captura de curto período. Isso se deve à ação capilar ser mais forte que a ação flutuante, fazendo com que o gás carbônico forme bolhas do tamanho dos poros, ao invés de subir e ficar retido sob uma rocha selo que pode estar comprometida.

2.2.2 Captura Geoquímica

A captura geoquímica acontece quando o dióxido de carbono sofre alterações físicas e químicas após sofrer reações geoquímicas com a água de formação e rochas encontradas no leito. Esta interação garante o desaparecimento do CO₂ como fase separada e aumenta a capacidade de armazenamento, tornando a técnica uma ótima ferramenta para o armazenamento a longo prazo.

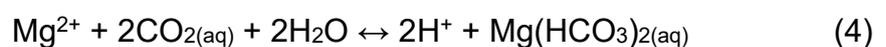
De maneira similar que o sal se dissolve na água ou o açúcar se dissolve no café, o dióxido de carbono se dissolve em outros fluidos, seja na sua fase gasosa ou supercrítica. Ajayi (2019) ainda explica que a captura por solubilidade ocorre como resultado da dissolução do gás carbônico na água salgada, formando uma solução supersaturada, o que elimina qualquer efeito de flutuação. Aos poucos, a solução supersaturada fica mais densa que os fluidos dos reservatórios ao redor e desce até o fundo da formação geológica, culminando numa captura de CO₂ mais segura. A figura 3 mostra a captura por solubilidade.

Figura 3: Captura por solubilidade



Fonte: Ajayi (2019)

A dissolução do dióxido de carbono em meio aquoso forma ácido carbônico, que se decompõe ao longo do tempo em íons H⁺ e HCO₃⁻, segundo a equação (1), e pode reagir com outros cátions nas águas de formação, gerando espécies iônicas insolúveis, como descrito nas equações (2) a (4) (AJAYI, 2019).



Outro método, ainda referente a captura geoquímica, é a captura mineral. Ela ocorre como resultado da conversão de dióxido de carbono em calcita, devido a reação com minerais sólidos. Para Ajayi (2019), este método é bastante lento, já que ocorre durante ou depois da captura por solubilidade e é considerado um método permanente de armazenamento. O gás carbônico na sua fase aquosa, forma um ácido fraco que reage com os minerais das rochas e forma íons bicarbonato com diferentes cátions, dependendo da mineralogia de formação do leito.

A precipitação dos minerais de CO₂ é induzida pela reação com as rochas de formação, portanto, a modelagem geoquímica destas reações tem grande importância para o sucesso na sequestração do gás. Este método de captura é dependente dos minerais, da pressão do gás, da temperatura e da porosidade e foi observado por Benson e Cole (2018) que produzem grandes mudanças na permeabilidade e porosidade da rocha.

2.3 ALCALINIDADE

A alcalinidade é uma propriedade química que indica a capacidade da água em neutralizar ácidos. Também é uma medida da capacidade de tamponamento da água, que é a habilidade de resistir a mudança de pH quando adicionado uma base ou um ácido. Estas características, conforme Reda (2016), se deve principalmente a presença de carbonatos e bicarbonatos.

Snoeyink (1980) informa que os bicarbonatos representam a maior forma de alcalinidade em águas naturais, sendo a absorção e decomposição do dióxido de carbono, juntamente com o intemperismo sofrido por minerais de carbonato nas rochas e solos, os principais fatores para seu aparecimento. Além dos bicarbonatos, outros sais de ácidos fracos podem estar presentes em baixas quantidades, como os boratos, silicatos, amônio, fosfatos e bases orgânicas de matéria natural.

Por convenção, como observado na *American Standard for Testing and Materials* (2003), a alcalinidade é medida em termos de mg/L de carbonato de cálcio, pois a maior parte da alcalinidade da água se deve ao intemperismo sofrido por minerais de carbonato.

Apesar da alcalinidade e da acidez não apresentarem riscos para a saúde, Snoeyink (1980) diz que águas muito ácidas ou alcalinas são intragáveis, devido ao seu gosto desagradável. Estes parâmetros são importantes pois a alcalinidade da

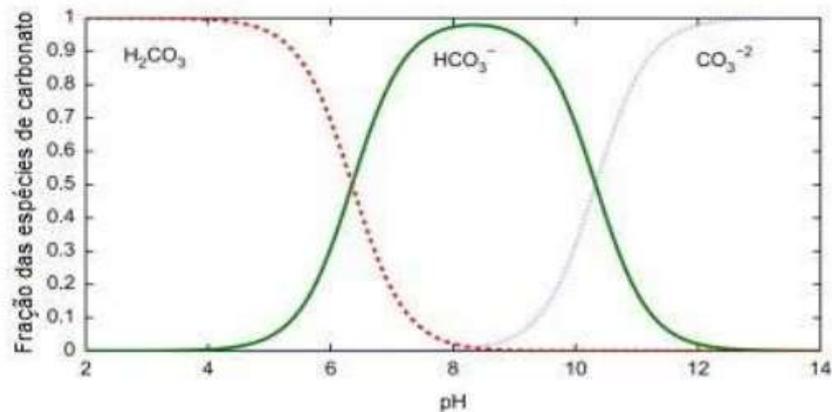
água informa o quão sensível um corpo d'água será a ataques ácidos, como a chuva ácida. Além disso, a turbidez é removida da água potável através da coagulação e floculação, processos que liberam o íon H^+ na água. A alcalinidade desta água deve ser elevada para que a coagulação ocorra e tenha maior eficiência. Outro processo que depende da alcalinidade é o amolecimento de águas duras, já que a alcalinidade deve ser conhecida para se calcular quanto hidróxido de cálcio e carbonato de sódio serão necessários para ocorrer a precipitação. Nas indústrias, a alcalinidade é um dado importante no controle de corrosão de tubos, além de o bicarbonato e o carbonato poderem reagir com outros compostos presentes na água, alterando sua toxicidade e facilidade de transporte. A alcalinidade em águas naturais se deve principalmente a espécies de carbonato e as seguintes reações de equilíbrio químico acontecem, conforme descrito nas equações (5) a (7).



Para Wolf-Gladrow (2007), as espécies do sistema carbonático, como HCO_3^- , CO_2 , CO_3^{2-} , H^+ e OH^- , quando quantificadas, permitem determinar o teor de alcalinidade total, que é a concentração de bases tituláveis em água, sendo que a base reagirá para neutralizar o íon H^+ . A alcalinidade total pode ser descrita conforma a equação(8).

$$\text{Alcalinidade total} = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-] - [H^+] \quad (8)$$

Analisando-se o pH, obtemos os valores de H^+ e OH^- na solução, que são as espécies que vão contribuir para a alcalinidade. A figura 4 mostra a relação destas espécies com o pH observado.

Figura 4: Relação das espécies de carbonato x pH

Fonte: adaptado de Vandehey (2014)

Através desta determinação, Vandehey (2014) afirma que se tem uma ideia de qual espécie de carbonato contribui mais para o teor de alcalinidade da água. Nos pHs mais altos, o H_2CO_3 tem seus prótons removidos e o equilíbrio tende a formar íons carbonato ($pH > 10,5$) e bicarbonato ($6,5 < pH < 10,5$).

A alcalinidade também pode ser definida através da teoria ácido-base de Brønsted-Lowry, onde ela apresenta um excesso de receptores de prótons em relação aos doadores de prótons. Wolf-Gladrow (2007) ainda explica que outras espécies presentes podem influenciar na alcalinidade, pois podem se comportar como doadores ou receptores de prótons. Outras espécies foram incluídas na equação da alcalinidade por Dickson (1981), resultando na equação 9.

$$\text{Alcalinidade total} = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-] + [B(OH)_4^-] + [HPO_4^{2-}] + 2[PO_4^{3-}] + [H_3SiO_4^-] + [NH_3] + [HS^-] + 2[S^{2-}] - [H^+] - [HF] - [HSO_4^-] - [H_3PO_4] \quad (9)$$

Segundo Middelburg (2019), alguns ácidos fortes como o ácido sulfúrico e o ácido nítrico, assim como o ácido nitroso e o íon $H_2SiO_4^{2-}$, são espécies que podem ser incluídas como contribuintes para o teor de alcalinidade.

2.4 DETERMINAÇÃO DA ALCALINIDADE POR TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA

Ao longo dos anos, surgiram algumas técnicas para determinar a alcalinidade da água. Conforme foram sendo aprimoradas, sua exatidão e precisão foram aumentando, chegando à técnica de titulação potenciométrica, que, segundo Kortazar (2019), é a mais usada atualmente para esta finalidade. Esta técnica se baseia em uma titulação onde um volume de titulante é adicionado à amostra e a alteração no seu pH é verificada através de um pHmetro e foi normatizada pela *American Society for Testing and Materials*, sob o nome de *Standard Test Method for Alkalinity in Brackish Water, Seawater, and Brines* e designada como ASTM D3875.

Para determinar a alcalinidade por esta técnica, deve-se primeiramente calibrar o pHmetro. Após a calibração, prossegue-se com a titulação de um ácido padronizado conforme a norma ASTM E200 de 2016. A titulação deve acontecer sob agitação constante. Quando o pH da amostra chegar a 8,1 e anota-se o volume de ácido, chamando-o de *P*. Segue-se então titulando até o pH da amostra chegar a 4,5 e anota-se o volume total de ácido adicionado, chamando-o de *T*. Todos os testes devem ser feitos em, no mínimo, duplicata.

Os resultados da titulação permitem classificar as três principais formas de alcalinidade. A presença dos íons pode ser indicada através das relações mostradas na tabela 1 e o teor de alcalinidade, em mg/L, de cada espécie pode ser calculado segundo as equações (10), (11) e (12).

$$\text{HCO}_3^- = (A \times N \times 61 \times 1000) / M \quad (10)$$

$$\text{CO}_3 = (A \times N \times 30 \times 1000) / M \quad (11)$$

$$\text{OH}^- = (A \times N \times 17 \times 1000) / M \quad (12)$$

Onde:

A = volume de ácido em mililitros

N = normalidade do ácido

M = volume da amostra em mililitros.

Tabela 1: Relações de volume para cálculo de alcalinidade

Resultados	Volume corresponde de ácido		
	Bicarbonato (HCO_3^-)	Carbonato (CO_3)	Hidróxido (OH^-)
P = 0	T	0	0
P < 0,5T	T-2P	2P	0
P = 0,5T	0	2P	0
P > 0,5T	0	2(T-P)	2P-T
P = T	0	0	T

Fonte: adaptado da norma ASTM D3875 de 2003

A precisão deste método pode ser calculada seguindo as equações (13) e (14).

$$S_T = 0,005X + 2,8 \quad (13)$$

$$S_0 = 0,0076X + 0,375 \quad (14)$$

Onde:

S_T = Precisão geral

S_0 = Precisão do operador

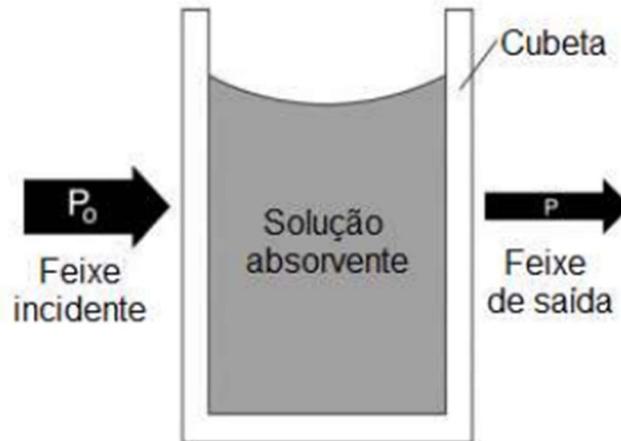
X = Concentração de alcalinidade determinada, em mg/L

A exatidão do método se torna inviável de ser determinada devido a rápida decomposição das espécies, o que as torna extremamente instáveis. Também por causa desta decomposição acelerada, deve-se proceder com a análise imediatamente após coleta e determinação do pH da amostra.

2.5 DETERMINAÇÃO DA ALCALINIDADE POR ESPECTROFOTOMETRIA UV/VIS

A espectrofotometria do UV/VIS é uma das técnicas analíticas usadas para determinação das concentrações de vários tipos de analito, entre eles os responsáveis pelo teor de alcalinidade. Os métodos espectrofotométricos, conforme Penner (2009) se baseiam na absorção da luz emitida sobre uma solução, como demonstrado na figura 5.

Figura 5: Absorção de luz de uma solução



Fonte: Moser (2021)

Quando se trata do UV/VIS, a luz emitida e absorvida está no espectro ultravioleta ou visível, e respeita a Lei de Lambert-Beer, que estabelece a relação entre absorbância do feixe de luz e a concentração da solução, e é dada pela equação (15).

$$A = \epsilon lc \quad (15)$$

Onde:

c = Concentração molar da espécie em solução, em mol/m³

l = Distância percorrida pela radiação através da solução, em metros

ϵ = Coeficiente de absorção molar da espécie analisada, em m²/mol

A metodologia adotada pelo instituto de pesquisa estudado é o método descrito por Sarazin, Michard e Prevot (1999), que descreve a técnica para determinação de alcalinidade de água do mar, utilizado uma solução que mistura um indicador colorimétrico composto por azul de bromofenol, uma solução tampão de cloreto de sódio e uma solução colorante constituída por ácido metanóico.

Ao entrar em contato com as espécies básicas dissolvidas o indicador perde prótons, tornando-se sua espécie conjugada negativa e nesta forma absorve a luz visível de comprimento de onda de 590 nanômetros.

3 PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS

Neste capítulo são descritas as metodologias utilizadas para a coleta de dados deste trabalho de conclusão de curso, incluindo a limpeza e descontaminação dos materiais, produção das amostras com alcalinidade conhecida, determinação da alcalinidade pelo método potenciométrico, determinação da curva potenciométrica, determinação da alcalinidade pelo método espectrofotométrico e análise estatística.

3.1 LIMPEZA E DESCONTAMINAÇÃO DOS MATERIAIS

Todos os materiais utilizados nas análises foram lavados e descontaminados seguindo o procedimento interno do instituto de pesquisa onde o estudo foi realizado. Inicialmente, os materiais foram lavados com água corrente e uma solução de Extran alcalino com concentração de 20%. Após a lavagem, todo material foi enxaguado três vezes com água ultrapura (Merck, Milli-Q 18,2 MΩ.cm) e posto para secar a temperatura ambiente.

3.2 PRODUÇÃO DAS AMOSTRAS COM ALCALINIDADE CONHECIDA

Visando minimizar os erros, buscou-se produzir uma amostra com concentração o mais exata possível, então, antes do seu preparo, o analito passou por um processo de secagem para remover toda umidade. Para isso colocou-se um béquer com carbonato de cálcio em uma estufa a 120 °C por 4 horas. Após o tempo de secagem, o béquer foi transferido para um dessecador e deixou-se esfriar por 24h.

Para o preparo da solução padrão, pesou-se 998,600 mg do CaCO_3 em um balão volumétrico de 1L, que então foi volumado com água até a marca. A partir desta solução padrão, foi possível preparar amostras de diversas concentrações para fins de análise e construção de curvas de calibração.

3.3 DETERMINAÇÃO DA ALCALINIDADE PELO MÉTODO POTENCIOMÉTRICO

Para esta etapa, utilizou-se a norma ASTM D-3875-03, que é voltada para a determinação de alcalinidade em águas do mar, águas salobras e salmouras. Antes da análise, calibrou-se o pHmetro (Metrohm, 914 pH/Conductometer) com os tampões de pH 4, 7 e 10, e seu condutivímetro com uma solução padrão de 1413 $\mu\text{S}/\text{cm}$ e preparou-se uma solução de concentração 109,846 mg/L de CaCO_3 através da diluição de uma amostra da solução padrão de 998,600 mg/L.

Iniciou-se então o procedimento analítico transferindo-se 100 mL da solução de 109,846 mg/L de CaCO_3 para um béquer de 250 mL e mediu-se seu pH, esse procedimento foi realizado em triplicata, produzindo as amostras A1, A2 e A3. Titulou-se esta amostra com uma solução padrão de H_2SO_4 0,0212 N, sob agitação constante, até o pH 8,1 e anotou-se o volume de titulante gasto até este ponto sob a denominação “P”. Após, a titulação seguiu até o pH 4,5 e anotou-se o volume total de titulante gasto sob a denominação “T”.

Para o calcular a alcalinidade de carbonato, utilizou-se a equação (11), e para calcular a alcalinidade total, utilizou-se a equação (16) (BAIRD, R. *et al.*, 2017)

$$\text{Alcalinidade Total (mg/L de CaCO}_3) = \frac{T * N * 50000}{v} \quad (16)$$

Onde:

T = volume total de titulante gasto

N = Normalidade do ácido

V = Volume de amostra

3.4 DETERMINAÇÃO DA CURVA POTENCIOMÉTRICA

Para construir a curva potenciométrica, foram selecionados dez pontos de concentrações variadas. Preparou-se as amostras em tubos Falcon de 15 mL, a partir da solução padrão de 998,600 mg/L de CaCO_3 . As concentrações escolhidas para os pontos estão descritas na tabela 2.

Prosseguiu-se então com a coletas dos dados de pH e condutividade de cada ponto com o pHmetro previamente calibrado. Cada ponto foi analisado em triplicata e seus resultados anotados em uma planilha.

Tabela 2: Pontos da curva potenciométrica

Ponto	Concentração CaCO ₃ (mg/L)
1	4,993
2	9,986
3	19,972
4	24,965
5	39,944
6	49,930
7	99,860
8	124,825
9	199,720
10	249,650

Fonte: autor, 2022.

3.5 DETERMINAÇÃO DA ALCALINIDADE PELO MÉTODO ESPECTROFOTOMÉTRICO

O método espectrofotométrico usado nesta análise foi escolhido por já ser de uso interno em algumas missões oceanográficas do instituto de pesquisa estudado. O procedimento é baseado na técnica descrita por Sarazin, Michard e Prevot (1999), e aplicado conforme os itens a seguir.

3.5.1 Preparo da solução indicadora de azul de bromofenol

Inicialmente, pesou-se 0,0125 g de azul de bromofenol (Merck) em um béquer de 100 mL, seguido da adição de 25 mL de água ultrapura e 1 mL de ácido fórmico 98-100% (Merck, P.A.). A mistura foi mantida sob agitação constante em agitador magnético por 30 minutos, até a dissolução total do indicador.

A solução foi então transferida para um balão volumétrico de 250 mL e teve seu volume completado, até a marcação, com uma solução de NaCl 0,7 M e foi agitado para homogeneização da mistura. O indicador foi armazenado em frasco âmbar e colocado na geladeira, ao abrigo de luz e calor, para manter sua estabilidade.

3.5.2 Preparo das amostras e padrões

As amostras e os padrões da curva de calibração foram preparados adicionando-se 5 mL da solução indicadora e 5 mL do padrão de CaCO₃. A mistura foi preparada em um tubo Falcon e agitada delicadamente. Para seguir com a análise, cada padrão ou amostra foi transferido para uma cubeta de quartzo.

3.5.3 Procedimento experimental para determinação da alcalinidade

Nesta análise foi usado o espectrofotômetro UV/VIS V-1100D da PRÓ-ANÁLISE e cubetas de quartzo de 10 mm. O comprimento de onda no espectrofotômetro foi ajustado para 590 nm, conforme descrito na técnica desenvolvida por Sarazin, Michard e Prevot (1999). Para a curva de calibração foram usados os mesmos pontos da curva potenciométrica, descritos na tabela 2.

Cada ponto da curva e amostras foram transferidas para as cubetas de quartzo, posicionadas no equipamento e tiveram suas absorbâncias medidas. Todos os dados foram anotados em uma planilha e foram tratados de forma a obter-se a concentração de alcalinidade.

3.6 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Para verificar a qualidade dos dados obtidos, foram usados alguns recursos estatísticos para a validação dos métodos. As análises foram feitas conforme os itens a seguir.

3.6.1 Z-Score

Para Albano e Raya-Rodriguez (2015), o Z-score é um modo satisfatório de se analisar resultados e contrastá-los com o resultado esperado, ou com a “população comum”. Também chamado de pontuação padrão, este dado é definido como o número de desvios padrão em relação à média ou ao valor alvo. No caso de análises laboratoriais, é calculado segundo a equação (17).

$$Z = \frac{\text{valor do lab} - \text{valor de referência}}{\text{desvio padrão}} \quad (17)$$

Onde:

Valor do lab é o resultado obtido na análise

Valor de referência é o resultado esperado

A partir do resultado do Z-score o método pode ser classificado em satisfatório se $|Z| \leq 2$, questionável se $2 < |Z| < 3$ e insatisfatório se $|Z| \geq 3$.

3.6.2 Erro sistemático

A determinação dos teores de alcalinidade é muito suscetível a erros sistemáticos, devido à dificuldade de identificação do ponto de equivalência, assim como o volume de solução titulante utilizada, por conta da instabilidade do analito. (ANES *et al.*, 2018). Conforme descrito por Albano e Raya-Rodriguez (2015), o erro sistemático é uma parcela do erro médio que pode ser prevista. Este erro não é possível de ser eliminado, mas pode ser mitigado ou corrigido.

Para análise do erro sistemático, calculou-se o erro de cada ensaio realizado em relação ao resultado esperado e então o erro médio. Este erro médio foi analisado em relação ao padrão, seguindo a equação (17).

$$ES (\%) = \frac{EM}{C} \times 100 \quad (17)$$

Onde:

ES é o erro sistemático percentual

EM é o erro médio das análises

C é a com concentração padronizada

3.6.3 Análise de variância

Os dados obtidos foram analisados por Análise de Variância (ANOVA) de duas vias seguida de post hoc de Bonferroni (p), e foram considerados significativos quando $p < 0,05$. A ANOVA foi aplicada para verificar se existe diferença significativa entre os métodos espectrofotométrico e potenciométrico. Todas as análises estatísticas foram realizadas com o software GraphPad Prism 5.0 (2015).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados e discussões do trabalho realizado, iniciando pelo método potenciométrico e seguindo com o método espectrofotométrico e análise comparativa dos métodos.

4.1 MÉTODO POTENCIOMÉTRICO

Após a preparação de três amostras de concentração 109,846 mg/L de CaCO_3 (amostras A1, A2 e A3), a titulação através do método descrito na norma ASTM D3875-03 apresentou os resultados descritos na tabela 3.

Tabela 3: Resultados da titulação potenciométrica

Amostra	pH inicial	Volume de ácido pH 8,1 (P)	Volume de ácido pH 4,5 (T)	Condutividade inicial ($\mu\text{S}/\text{cm}$)
A1	10,56	5	9,8	270
A2	10,36	5	10,4	300
A3	10,53	4,5	9,5	276

Fonte: autor, 2022.

Com o resultado desta análise, calculou-se a alcalinidade total da amostra, utilizando a equação (16). Os resultados obtidos estão descritos na tabela 4.

Tabela 4: Cálculo da alcalinidade e do erro relativo

Amostra	Alcalinidade calculada (mg/L)	Erro relativo (%)
A1	103,88	-5,43
A2	110,24	0,36
A3	100,70	-8,33
Média	104,94	-4,47

Fonte: autor, 2022.

Com estes resultados foi possível calcular o erro sistemático e o Z-score. O erro sistemático apresentado foi de - 4,46% para a média, sendo a variação negativa,

tanto da média como das amostras A1 e A3, já esperada, devido à instabilidade e reatividade do analito, como descrito na norma ASTM D3875-03, sendo causada principalmente pela dissolução do CO₂ do ambiente na amostra. Na amostra A2, foi observado um erro positivo de 0,36%, que apesar de próximo ao valor real, se apresentou com valor positivo, o que possivelmente indica que a amostra foi preparada com uma concentração maior que a esperada e ao reagir com o CO₂ se aproximou do valor desejado. O Z-Score se apresentou no valor de 1,01, sendo um resultado satisfatório pois $|Z| \leq 2$ (ALBANO e RAYA-RODRIGUEZ, 2015).

Para complementação do estudo do método potenciométrico, foram preparadas e testadas duas curvas de calibração, uma considerando o pH e outra considerando a condutividade das amostras, já que ambos tendem a aumentar com a presença de carbonato de cálcio, sendo o pH uma escala logarítmica da concentração de íons H₃O⁺ e a condutividade uma escala linear (ATKINS *et al.*, 2018). Os pontos usados na curva foram descritos na tabela 2 e medidos em triplicata, e a média dos valores medidos de pH e condutividade estão apresentadas na tabela 5.

Tabela 5: Curva de calibração potenciométrica

Ponto	Concentração real CaCO ₃ (mg/L)	média pH	Desvio padrão pH	Média condutividade (μS/cm)	Desvio Padrão condutividade
1	4,993	8,41	0,08	10,68	0,04
2	9,986	9,34	0,02	23,35	0,08
3	19,972	9,77	0,03	48,39	0,08
4	24,965	9,90	0,04	58,41	0,12
5	39,944	10,09	0,02	94,20	0,11
6	49,930	10,17	0,02	119,57	0,15
7	99,860	10,39	0,03	230,53	0,61
8	124,825	10,46	0,02	284,93	0,51
9	199,720	10,61	0,03	451,60	0,53
10	249,650	10,65	0,02	554,27	0,72
Amostra	109,846	10,42	0,00	258,23	0,15

Fonte: autor, 2022.

A partir destes dados, foram construídos dois gráficos relacionando a alcalinidade com o pH (Figura 6) e a alcalinidade com a condutividade (Figura 7). Os gráficos apresentam também as linhas de tendência com melhor ajuste aos dados experimentais (maior R^2).

Figura 6: Curva de concentração versus pH

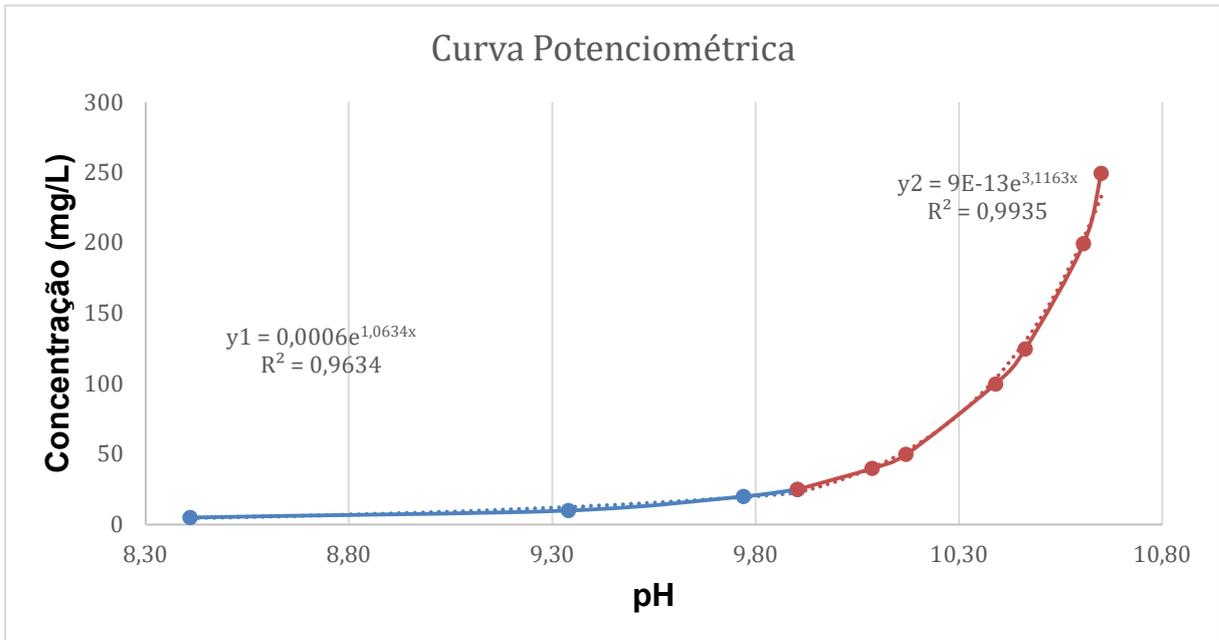
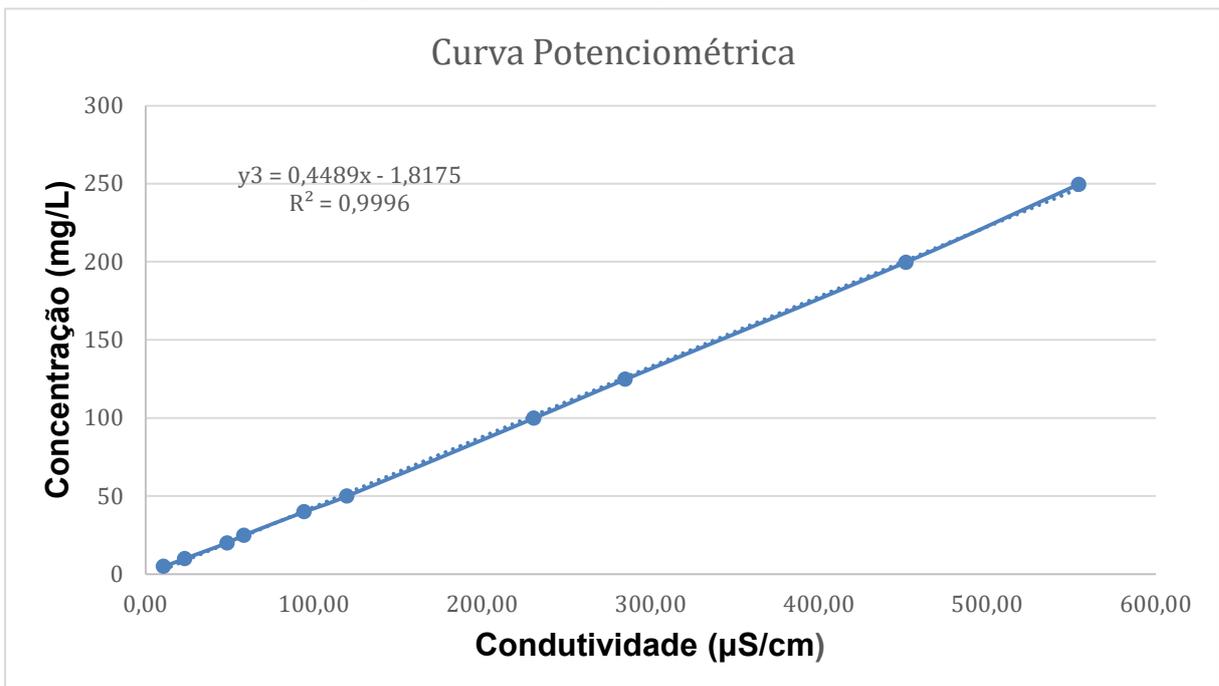


Figura 7: Curva de concentração versus condutividade



O gráfico da concentração versus pH não é linear e mostrou ser necessário dividir os pontos em duas curvas para se obter linhas de tendência com R^2 mais próximos de 1. Pontos menores ou iguais a 24,965 mg/L puderam ser calculados usando a equação y1, já os pontos maiores ou iguais a 24,965mg/L foram calculados usando a equação y2.

Para avaliar a qualidade das equações que foram construídas relacionando o pH com a alcalinidade, os dados experimentais de pH da amostra com 109,846 mg/L (A1, A2 e A3) foram utilizados para comparação com as concentrações calculadas pela equação y2 (já que a amostra apresentava concentração superior a 24,965 mg/L) e estão apresentadas na tabela 6. A equação y2 apresentou um erro de sistemático 2,63%.

Tabela 6: Concentração calculada pela equação y2

Amostra	Concentração real CaCO ₃ (mg/L)	pH	Concentração calculada y2 (mg/L)	Erro Sistemático(%)
A1	109,846	10,42	112,739	2,63
A2	109,846	10,41	110,421	0,52
A3	109,846	10,42	112,739	2,63
Média	109,846	10,42	112,739	2,63

Fonte: autor, 2022.

O gráfico da concentração versus condutividade (Figura 7) mostrou-se linear e com um R^2 de 0,9996. As concentrações das amostras A1, A2 e A3 calculadas pela equação y3 estão descritas na tabela 7. A equação y3 apresentou um erro de -40,38% no ponto 1, mas se mostrou satisfatória para os pontos seguintes, tendo um erro sistemático de 3,87% em relação ao valor real da amostra.

Tabela 7: Concentração calculada pela equação y3

Amostra	Concentração real CaCO ₃ (mg/L)	Condutividade (uS/cm)	Concentração calculada y3 (mg/L)	Erro (%)
A1	109,846	258,40	114,178	3,94
A2	109,846	258,20	114,088	3,86
A3	109,846	258,10	114,043	3,82
Média	109,846	258,23	114,103	3,87

Fonte: autor, 2022.

4.2 MÉTODO ESPECTROFOTOMÉTRICO

Inicialmente, foi feita a construção da curva de calibração a partir dos padrões preparados para os pontos descritos na tabela 2. A absorbância medida para cada ponto é apresentada na tabela 8. Cada ponto foi medido em triplicata, porém os resultados foram idênticos, não sendo possível calcular o Z-Score.

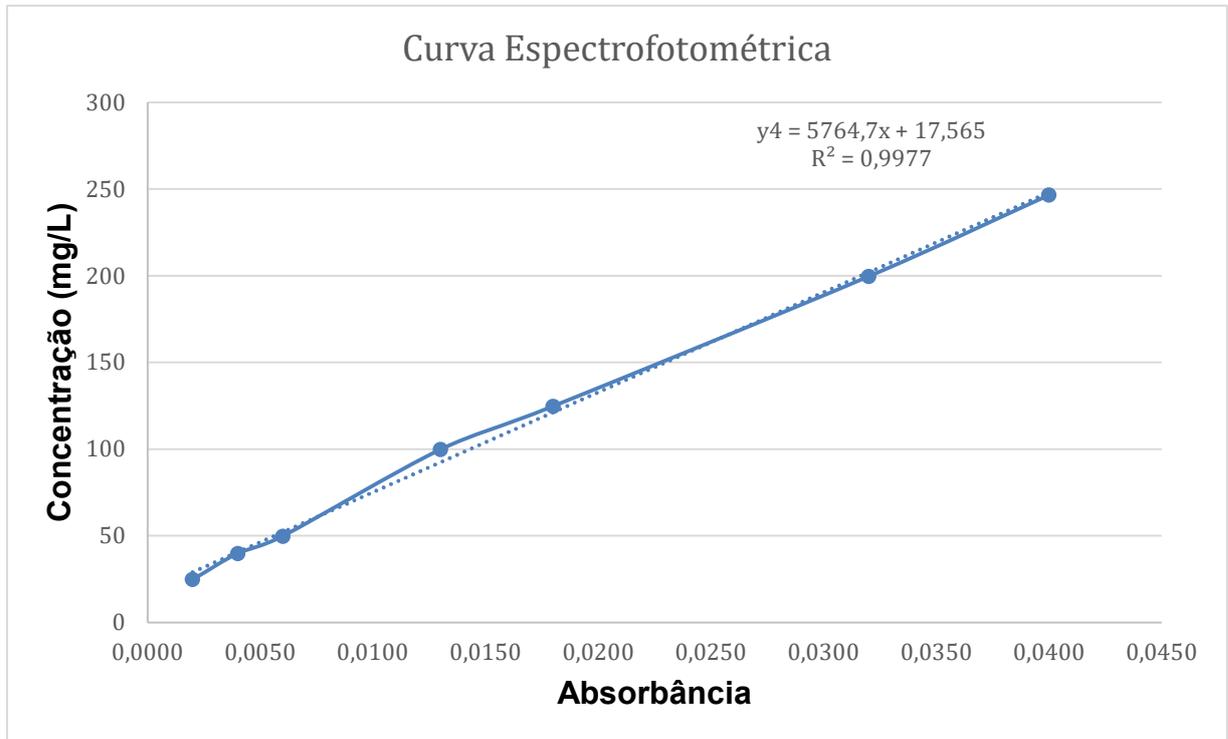
Tabela 8: Absorbância medida para os pontos da curva de calibração

Ponto	Concentração real CaCO ₃ (mg/L)	Absorbância
1	4,993	0,0000
2	9,986	0,0000
3	19,972	0,0000
4	24,965	0,0020
5	39,944	0,0040
6	49,930	0,0060
7	99,860	0,0130
8	124,825	0,0180
9	199,720	0,0320
10	249,650	0,0400
Amostra	109,846	0,0171

Fonte: autor, 2022.

As concentrações menores que 24,965 mg/L não foram detectadas pelo equipamento, por isso foram removidos da curva de calibração. A construção da curva pode ser observada na figura 8.

Figura 8: Curva espectrofotométrica



Fonte: autor, 2022.

Para o cálculo da concentração de cada ponto, foi usada a equação y_4 , que apresentou um R^2 de 0,9977 e um erro relativo muito próximo do encontrado pelo método potenciométrico. Os resultados obtidos podem ser observados na tabela 9.

Tabela 9: Concentração calculada pela equação y_4 .

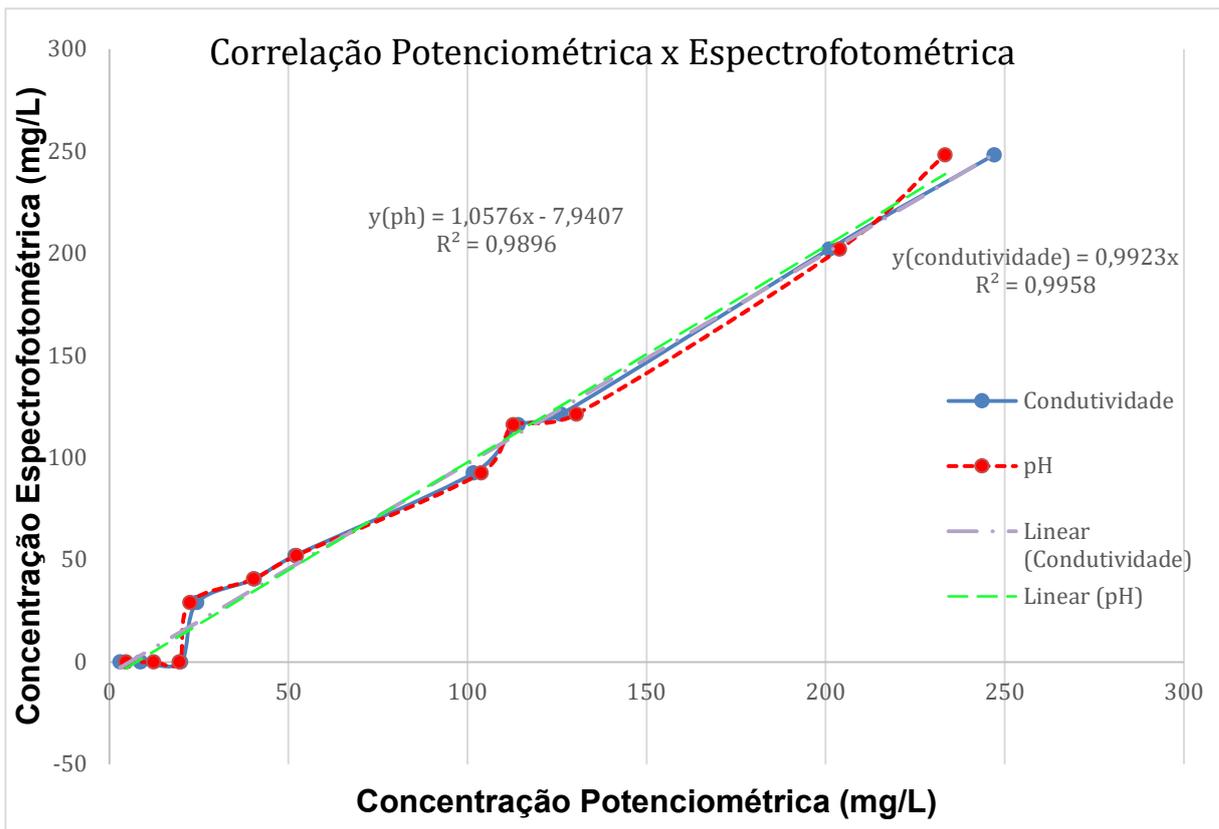
Ponto	Concentração real CaCO ₃ (mg/L)	Concentração calculada y_4 (mg/L)	Erro relativo (%)
Amostra	109,846	116,141	5,73

Fonte: autor, 2022.

4.3 ANÁLISE COMPARATIVA DOS MÉTODOS

A análise estatística, feita através da análise de variância (ANOVA), não mostrou diferença significativa entre os métodos analíticos aplicados ($p = 0,4471$). Foi construído um gráfico de correlação entre os resultados de alcalinidade obtidos pelos métodos potenciométrico e espectrofotométrico para as dez concentrações de alcalinidade utilizadas para a construção da curva de calibração, além das amostras A1, A2 e A3. O gráfico de correlação, apresentado na figura 9, complementa a análise de variância e reforça a ausência de diferença significativa entre os resultados, apresentando R^2 de 0,9896 para a análise de pH e 0,9958 para a análise de condutividade.

Figura 9: Correlação Potenciometria x Espectrofotometria



Fonte: autor, 2022.

Devido a necessidade de duas equações para o cálculo da alcalinidade pela curva potenciométrica de pH e a linearidade da curva potenciométrica de condutividade, já era esperado que a curva espectrofotométrica se aproximasse mais

da curva de condutividade, sendo confirmado pelo gráfico. O erro relativo do método espectrofotométrico em relação ao método potenciométrico normatizado foi de 3%, o que contrasta bastante com o erro relativo de 15% obtido por Moser (2021) em seu estudo. Possivelmente, o erro menor encontrado neste trabalho se dá pelo início rápido das análises após o preparo das amostras, além do uso de cubetas de quartzo, que têm absorvância praticamente nula mesmo na região do ultravioleta, diferentemente das cubetas de vidro utilizadas por Moser, que apesar de serem usadas para análises na faixa de luz visível, incluído os 590 nm da técnica, tem grande absorvância em todas as faixas, interferindo nos resultados. (SKOOG et al., 2013).

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A determinação da alcalinidade é importante nos estudos que avaliam a interação do gás carbônico injetado com a rocha e o fluido do meio onde foi inserido, sendo assim necessário métodos analíticos que permitam a sua medição de forma mais precisa e utilizando o menor volume de amostra. Este estudo avaliou o método espectrofotométrico como técnica alternativa para este fim e mostrou potencial para uso em missões oceânicas.

No método potenciométrico, a titulação demonstrou um erro de 4,47% em relação a concentração real das amostras. Já a curva de calibração de pH se mostrou exponencial e obteve um erro de 2,63%, porém necessita ser dividida em duas curvas para se obter um R^2 próximo de 1, uma para concentrações menores que 24,965 mg/L e outras para concentrações maiores ou iguais a 24,965 mg/L, o que dificulta sua utilização. A curva de calibração de condutividade se mostrou linear e com erro de 3,87% em relação a concentração real das amostras e, apesar de obter um erro maior que a curva de pH, obteve um R^2 de 0,9996, descrevendo melhor o comportamento do analito.

O método espectrofotométrico mostrou um comportamento parecido com o encontrado na técnica potenciométrica utilizando a condutividade, obtendo um erro de 5,73% em relação ao valor real da amostra e uma curva de calibração linear com R^2 de 0,9977. Apesar de apresentar um erro maior que o método potenciométrico, a espectrofotometria por UV/VIS se mostrou uma boa opção para se obter o valor de alcalinidade de amostras com alta salinidade, e utiliza apenas 2 mL de amostra, uma grande vantagem em relação a necessidade de um volume que varia de 50 a 100 mL de amostra para a titulação.

A partir deste trabalho, foi observado a oportunidade do surgimento de outros estudos capazes de dar continuidade e otimizar os parâmetros avaliados, sendo eles:

- a) Avaliar o método espectrofotométrico por UV/VIS para outros sais dos íons CO_3^{2-} e HCO_3^- , como carbonato de sódio, bicarbonato de cálcio, entre outros.
- b) Utilização de um espectrofotômetro de varredura para verificar a possibilidade de se utilizar outros comprimentos de onda em soluções alcalinas com o indicador azul de bromofenol.

- c) Avaliar a influência do dióxido de carbono emitido pela respiração do analista nos resultados de alcalinidade.
- d) Avaliar a resposta do método espectrofotométrico em amostras superconcentradas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AJAYI, T.; GOMES, J. S.; BERA, A. A review of CO₂ storage in geological formations emphasizing modeling, monitoring and capacity estimation approaches. **Petroleum Science**, v. 16, n. 5, p. 1028–1063, 8 jul. 2019.
- ALBANO, F.; RAYA-RODRIGUEZ, M. T. **Validação E Garantia Da Qualidade De Ensaios Laboratoriais**. 2. ed. [s.l.] Rede Metrológica RS, 2015.
- AMBROSE, W. A. et al. Geologic factors controlling CO₂ storage capacity and permanence: case studies based on experience with heterogeneity in oil and gas reservoirs applied to CO₂ storage. **Environmental Geology**, v. 54, n. 8, p. 1619–1633, 27 jul. 2007.
- AMERICAN STANDARD FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D3875: Standard Test Method For Alkalinity In Brackish Water, Seawater And Brines**. N. Reapproved, West Conshohocken, 2003.
- ANES, B. et al. Uncertainty evaluation of alkalinity measurements on seawater samples. **Measurement: Journal of the International Measurement Confederation**, v. 129, n. June, p. 395–404, 2018.
- ATKINS, P.; JONES, L.; LAVERMAN, L. **Princípios de Química - 7.ed.** [s.l.] Bookman Editora, 2018.
- BACHU, S.; ADAMS, J. J. **Sequestration of CO₂ in geological media in response to climate change: capacity of deep saline aquifers to sequester CO₂ in solution**. Energy Conversion and Management, v. 44, n. 20, p. 3151–3175, dez. 2003.
- BAIRD, R. et al. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. Washington, Dc: American Public Health Association, 2017.
- BENSON, S. M.; COLE, D. R. CO₂ Sequestration in Deep Sedimentary Formations. **Elements**, v. 4, n. 5, p. 325–331, 1 out. 2008.
- BURNSIDE, N. M.; NAYLOR, M. Review and implications of relative permeability of CO₂/brine systems and residual trapping of CO₂. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 23, p. 1–11, abr. 2014.
- BUSCH, A.; GENSTERBLUM, Y. CBM and CO₂-ECBM related sorption processes in coal: A review. **International Journal of Coal Geology**, v. 87, n. 2, p. 49–71, ago. 2011.
- CNPq – Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico. Disponível em <http://lattes.cnpq.br/web/dgp/engenharias>. Acesso em 28.09.2020

CONNICK, H.; LOOS, M.; METZ, B, DAVIDSON, O.; MEYER, L. Special Report On Carbon Dioxide Capture And Storage. **Cambridge: Intergovernmental Panel On Climate Change**, 2005

EKE, P. E. et al. CO2 Leakage Prevention Technologies. **All Days**, 6 set. 2011.

GIL, Antonio Carlos. **Como elaborar projetos de pesquisa**. São Paulo: Atlas, 2010

GOLF-RACHT, V. **Fundamentals of fractured reservoir engineering**. Amsterdam: Elsevier, 2011.

GROBE, M. et al. Carbon dioxide sequestration in geological media: state of the science. Tulsa, Ok: **American Association Of Petroleum Geologists**, 2009.

HAILE REDA, A. Physico-Chemical Analysis of Drinking Water Quality of Arbaminch Town. **Journal of Environmental & Analytical Toxicology**, v. 06, n. 02, 2016.

HAN, W. S. et al. Evaluation of trapping mechanisms in geologic CO2 sequestration: Case study of SACROC northern platform, a 35-year CO2 injection site. **American Journal of Science**, v. 310, n. 4, p. 282–324, 1 abr. 2010.

HARRIS, J. C. **The greenhouse effect**. New York: Crestwood House; Toronto, 1990.

HERZOG, H.; ELIASSON, B.; KAARSTAD, O. Capturing Greenhouse Gases. **Scientific American**, v. 282, n. 2, p. 72–79, fev. 2000.

JUANES, R. et al. Impact of relative permeability hysteresis on geological CO2 storage. **Water Resources Research**, v. 42, n. 12, dez. 2006.

KALDI, J. G.; M. GIBSON-POOLE, C.; H.D. PAYENBERG, T. Geological Input to Selection and Evaluation of CO2 Geosequestration Sites. **Cooperative Research Centre for Greenhouse Gas Technologies**, p. 5–16, 2009.

KORTAZAR, L. et al. Accurate determination of total alkalinity in estuarine waters for acidification studies. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 114, p. 69–80, maio 2019.

LEWICKI, J. L.; BIRKHOLZER, J.; TSANG, C.-F. Natural and industrial analogues for leakage of CO2 from storage reservoirs: identification of features, events, and processes and lessons learned. **Environmental Geology**, v. 52, n. 3, p. 457–467, 7 out. 2006.

MARTINS JUNIOR, Joaquim. **Como escrever trabalhos de conclusão de curso**. Petrópolis (RJ): Vozes, 2008

MARTZ, T. R.; DICKSON, A. G.; DEGRANDPRE, M. D. Tracer Monitored Titrations: Measurement of Total Alkalinity. **Analytical Chemistry**, v. 78, n. 6, p. 1817–1826, mar. 2006.

MOSER, L. I. **Desenvolvimento De Metodologia Para Determinação De Alcalinidade Por Cromatografia Iônica Em Amostras De Matriz Hipersalina Características Do Pré-Sal**. Orientador: Marçal José Rodrigues Pires. Dissertação De Mestrado (Mestrado Em Engenharia E Tecnologia De Materiais) - Pontifícia Universidade Católica Do Rio Grande Do Sul, Porto Alegre, 2021.

NIELSEN, S. **Food Analysis**. [s.l.] Springer Verlag, 2016.

NORDBOTTEN, J. M.; CELIA, M. A.; BACHU, S. Injection and Storage of CO₂ in Deep Saline Aquifers: Analytical Solution for CO₂ Plume Evolution During Injection. **Transport in Porous Media**, v. 58, n. 3, p. 339–360, mar. 2005.

PENNER, M. H. *Ultraviolet, Visible and Fluorescence Spectroscopy*. Fourth ed. ed. West Lafayette, IN, USA: **Springer**, 2009. p. 389–404.

REITNER J.; THIEL V. **Encyclopedia of geobiology**. Dordrecht: Springer, 2011

SARAZIN, G.; MICHARD, G.; PREVOT, F. A rapid and accurate spectroscopic method for alkalinity measurements in sea water samples. **Water Research**, v. 33, n. 1, p. 290–294, jan. 1999.

SIQUEIRA, T. A.; IGLESIAS, R. S.; KETZER, J. M. **Carbon dioxide injection in carbonate reservoirs: a review of CO₂-water-rock interaction studies**. **Greenhouse Gases: Science and Technology**, v. 7, n. 5, p. 802–816, 8 jun. 2017.

SKOOG, D. A. et al. **Fundamentals of Analytical Chemistry**. [s.l.] Cengage Learning, 2013.

SNOEYINK, V. L.; JENKINS, D. **Water chemistry**. [s.l.] New York Wiley, 2010.

VANDEHEY, N. T.; O'NEIL, J. P. Capturing [11C]CO₂ for use in aqueous applications. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 90, p. 74–78, ago. 2014.

WOLF-GLADROW, D. A. et al. Total alkalinity: The explicit conservative expression and its application to biogeochemical processes. **Marine Chemistry**, v. 106, n. 1-2, p. 287–300, jul. 2007.

XIAO, Y. et al. Natural CO₂ occurrence in geological formations and the implications on CO₂ storage capacity and site selection. **Energy Procedia**, v. 4, p. 4688–4695, 2011.