

QUANTIFICAÇÃO DA ÁGUA LIGADA AO MATERIAL PARTICULADO: APLICAÇÃO DA TÉCNICA DE KARL FISCHER - UMA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Lilian Marciolina de Moraes*

Pedro Augusto Prata Barbosa**

Cristiano Morita Barrado*

Alberthmeiry Teixeira de Figueiredo*

Resumo: Este trabalho, orientado pelo Prof. Dr. Cristiano Morita Barrado, teve como objeto de estudo a água presente no material particulado (MP), componente que exerce forte influência na química atmosférica ao alterar a polaridade das partículas, modular sua reatividade e favorecer a formação de material particulado secundário, tanto orgânico quanto inorgânico. A água ligada ao MP atua como meio para reações químicas, promove a hidratação de compostos tóxicos e aumenta a persistência das partículas na atmosfera. Tais efeitos contribuem para a formação de névoa, reduzindo a visibilidade e agravando a qualidade do ar, o que reforça a importância de compreender o papel da umidade no comportamento do material particulado. Nesse contexto, o método de titulação Karl Fischer (KF) apresenta-se como uma técnica analítica essencial para quantificar o teor de água em amostras de MP. Sua elevada sensibilidade permite avaliar desde pequenas quantidades de umidade até níveis mais elevados, com precisão e confiabilidade. Assim, o KF torna-se uma ferramenta valiosa para a caracterização quantitativa e qualitativa das diferentes formas de água associadas às partículas atmosféricas, contribuindo para um entendimento aprofundado da química do MP e de seus impactos ambientais e climáticos.

Palavras-chave: Higroscopicidade. Química atmosférica. Umidade.

INTRODUÇÃO

A composição da atmosfera terrestre e as formas de vida evoluíram paralelamente ao longo de bilhões de anos, sendo a composição química primitiva

* Instituto de Química – UFCAT: lilianjr06@yahoo.com.br, cristiano@ufcat.edu.br, alberth@ufcat.edu.br.

** Instituto Federal de Goiás, Câmpus Itumbiara – IFG: pedro.prata@academico.ifg.edu.br.

fundamental para o surgimento da vida (Galembeck; Costa, 2016). No entanto, nas últimas décadas, a interferência antrópica tem alterado significativamente esse equilíbrio, introduzindo poluentes que degradam a qualidade do ar e afetam o clima global. Dentre esses poluentes, o Material Particulado (MP) destaca-se como um componente minoritário, mas de impacto profundo, gerado por uma variedade de fontes naturais e atividades humanas (Brito; Sodré; Almeida, 2018).

O MP é constituído por uma mistura complexa de substâncias orgânicas e inorgânicas, cujas características físicas e químicas variam conforme sua origem. O tamanho dessas partículas é um parâmetro crítico, pois está diretamente relacionado ao seu tempo de residência na atmosfera e ao potencial de penetração no sistema respiratório humano, podendo causar uma série de doenças e reduzir a expectativa de vida (Kim; Kabir; Kabir, 2015). Além dos impactos à saúde, componentes específicos do MP, como o *black carbon* e o *brown carbon*, interferem nas mudanças climáticas ao absorver ou refletir a radiação solar (Brito; Sodré; Almeida, 2018).

A complexidade do MP não reside apenas em sua estrutura física, mas também em sua composição química, que inclui íons solúveis em água, metais e compostos orgânicos. A presença de água associada a essas partículas desempenha um papel crucial, influenciando sua reatividade, formação de aerossóis secundários e propriedades ópticas (Silva, 2019). A água pode estar presente de diversas formas: adsorvida na superfície (higroscópica) ou ligada quimicamente à estrutura dos compostos. A distinção e a quantificação precisa desses tipos de água são desafios analíticos, uma vez que métodos tradicionais, como a gravimetria por secagem, podem sofrer interferências de outros compostos voláteis ou não serem capazes de extrair a água fortemente ligada sem degradar a amostra (Themudo, 1999).

Nesse cenário, a técnica de titulação de Karl Fischer (KF) apresenta-se como uma alternativa robusta e específica para a determinação de água. Diferente dos métodos de secagem, o método KF baseia-se em uma reação química seletiva para a molécula de água, garantindo alta especificidade e rapidez na análise. A técnica permite, inclusive, acoplamentos com sistemas de aquecimento (fornos) para analisar materiais sólidos que liberam água apenas em temperaturas elevadas, permitindo diferenciar a água livre da água estrutural (Themudo, 1999).

Portanto, o presente trabalho tem como objetivo realizar uma revisão bibliográfica sobre a aplicação da técnica de Karl Fischer na quantificação da água

ligada ao Material Particulado, discutindo suas vantagens frente aos métodos convencionais e sua importância para uma caracterização química ambiental mais precisa.

MATERIAIS E MÉTODOS

O presente trabalho consiste em uma revisão bibliográfica de caráter exploratório e descritivo, fundamentada na análise de publicações científicas que abordam a química atmosférica e métodos analíticos de quantificação de água. A coleta de dados foi realizada através de buscas em bases de dados eletrônicas, incluindo *Scientific Electronic Library Online* (SciELO), *ScienceDirect*, *Google Acadêmico* e repositórios institucionais de universidades brasileiras.

Para o levantamento do referencial teórico, foram utilizados descritores em língua portuguesa e inglesa, combinados ou isolados, tais como: "Material Particulado" (*Particulate Matter*), "Método de Karl Fischer" (*Karl Fischer Titration*), "Água em Aerossóis" (*Water in Aerosols*), "Higroscopicidade" e "Análise Química Ambiental".

Os critérios de inclusão basearam-se na relevância do conteúdo para o tema proposto, selecionando-se artigos originais, artigos de revisão, dissertações de mestrado e teses. O recorte temporal da pesquisa abrangeu publicações entre os anos de 1999 e 2019, permitindo a análise desde os princípios fundamentais da técnica de Karl Fischer aplicada a matrizes sólidas até estudos recentes sobre a composição e impacto do material particulado na atmosfera. A análise dos documentos selecionados foi realizada de forma qualitativa, buscando sintetizar as informações sobre as vantagens e limitações das técnicas analíticas para a determinação de umidade em amostras ambientais.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Material Particulado (MP): Definição, Fontes e Impactos

O Material Particulado (MP), frequentemente referido como aerossol atmosférico, é uma mistura complexa de partículas sólidas e líquidas suspensas no ar. Para uma definição precisa, recorre-se a Brito, Sodré e Almeida (2018, p. 1335),

que conceituam o MP como "um componente minoritário da atmosfera gerado a partir de fontes naturais e antrópicas, cujas características se refletem na sua composição". Essa composição varia drasticamente conforme a origem, influenciando diretamente o comportamento do poluente no ambiente.

A classificação do MP é usualmente realizada com base no diâmetro aerodinâmico das partículas, sendo as frações MP10 (partículas com diâmetro menor que 10 μm) e MP2,5 (diâmetro menor que 2,5 μm) as de maior interesse ambiental e sanitário. O tamanho da partícula é um parâmetro fundamental, pois governa seu tempo de residência na atmosfera e sua capacidade de penetração no sistema respiratório. Enquanto partículas maiores tendem a se depositar mais rapidamente devido à gravidade, as partículas finas (MP2,5) podem permanecer suspensas por dias ou semanas, sendo transportadas por longas distâncias (Kim; Kabir; Kabir, 2015).

As fontes emissoras de MP são diversificadas. As fontes naturais incluem a ressuspensão de poeira do solo, spray marinho e emissões vulcânicas. Já as fontes antropogênicas, que têm ganhado destaque devido à urbanização e industrialização, envolvem principalmente processos de combustão em veículos automotores, atividades industriais e a queima de biomassa (Brito; Sodré; Almeida, 2018). A composição química resultante reflete essas origens, podendo conter metais, íons inorgânicos (como sulfatos e nitratos) e uma vasta gama de compostos orgânicos.

Os impactos do MP são abrangentes. No âmbito da saúde, a exposição a essas partículas está associada ao aumento da morbidade e mortalidade por doenças respiratórias e cardiovasculares. Partículas finas possuem a capacidade de atingir os alvéolos pulmonares e, eventualmente, translocar para a corrente sanguínea, desencadeando processos inflamatórios sistêmicos (Kim; Kabir; Kabir, 2015; Brito; Araújo; Silva, 2018).

Além dos efeitos sanitários, o MP desempenha um papel significativo nas mudanças climáticas e na visibilidade atmosférica. Componentes como o *black carbon* (carbono negro), oriundo de combustão incompleta, absorvem radiação solar e contribuem para o aquecimento da atmosfera, enquanto outras partículas podem dispersar a luz, causando um efeito de resfriamento (Brito; Sodré; Almeida, 2018). A interação dessas partículas com a água, formando núcleos de condensação de nuvens, é um aspecto chave que conecta a física dos aerossóis à hidrologia atmosférica.

Amostragem e Caracterização Físico-Química do MP

Para a compreensão integral dos impactos do material particulado, não basta apenas quantificar sua massa; é necessário investigar sua morfologia e composição elemental através de metodologias de amostragem e análise rigorosas.

A coleta do MP da atmosfera é, geralmente, a primeira etapa crítica. Segundo Santos, Reis Junior e Galvão (2016), utilizam-se amostradores de grande volume (Hi-Vol) ou de baixo volume, que operam succionando o ar atmosférico a uma vazão constante através de filtros específicos (como fibra de quartzo ou fibra de vidro). Esses filtros retêm as partículas em suspensão, permitindo o cálculo da concentração mássica e servindo de suporte para as análises químicas subsequentes.

Após a amostragem, a caracterização morfológica é frequentemente realizada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Alves *et al.* (2015) destacam que essa técnica permite visualizar a forma física das partículas (esféricas, irregulares ou aglomeradas), o que fornece indícios sobre sua origem. Partículas esféricas e lisas, por exemplo, são típicas de processos de combustão industrial ou veicular, enquanto formas irregulares estão frequentemente associadas à ressuspensão de solo e poeira natural.

Juntamente com a morfologia, a determinação da composição química é realizada por técnicas acopladas, como a Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) ou a Fluorescência de Raios-X (FRX). Em estudo realizado em Cuiabá, Santiago *et al.* (2015) utilizaram essas técnicas para identificar a presença majoritária de elementos como carbono e oxigênio (associados a fuligem e matéria orgânica), além de elementos inorgânicos como silício, alumínio e ferro. A identificação desses metais é crucial, pois, como apontam Tiwari *et al.* (2024), eles podem atuar como catalisadores em reações atmosféricas e aumentar a toxicidade das partículas quando inaladas.

Portanto, a rotina analítica do MP envolve um fluxo que vai desde a captura física no filtro até a varredura microscópica e elemental, criando um "perfil" do poluente que auxilia na identificação de suas fontes emissoras.

A Água no MP: Higroscopicidade e Tipos de Água

A interação entre o Material Particulado e a umidade atmosférica é governada, primordialmente, pela composição química das partículas. Uma fração significativa do MP é composta por íons inorgânicos solúveis em água, tais como sulfatos (SO_4^{2-}), nitratos (NO_3^-) e amônio (NH_4^+). A presença desses compostos confere ao aerossol uma propriedade fundamental denominada higroscopicidade, ou seja, a capacidade de absorver água do ambiente circundante (Silva, 2019).

Essa absorção de água altera as propriedades físicas da partícula, aumentando seu tamanho e modificando sua capacidade de espalhar a radiação solar. Conforme destaca Silva (2019), a determinação desses íons é uma etapa crucial para a caracterização do MP, uma vez que eles influenciam diretamente a formação de nuvens e a visibilidade atmosférica. Quando a umidade relativa do ar aumenta, partículas higroscópicas podem atuar como Núcleos de Condensação de Nuvens (CCN), facilitando a formação de gotículas de água.

Do ponto de vista analítico, é imprescindível distinguir como essa água está associada à partícula sólida. A água pode apresentar-se sob duas formas principais:

1. **Água adsorvida (ou livre):** Retida na superfície da partícula por forças físicas fracas ou presa nos poros devido à umidade superficial. Esta fração é geralmente removida a temperaturas mais baixas (cerca de 100°C a 110°C).
2. **Água ligada (ou estrutural/cristalização):** Incorporada quimicamente à estrutura cristalina dos compostos minerais ou orgânicos presentes no MP.

A quantificação desta segunda fração é particularmente desafiadora. Em estudos com matrizes minerais complexas, Themudo (1999) observa que certos materiais só liberam a totalidade de sua água a temperaturas elevadas, muitas vezes superiores a 800°C ou 1000°C . Isso ocorre porque a água de constituição faz parte da rede cristalina do mineral, exigindo uma energia térmica considerável para romper as ligações químicas sem, no entanto, decompor outros componentes da amostra que poderiam interferir na análise gravimétrica. Essa distinção é o ponto central que limita o uso de métodos simples de secagem em estufa e abre caminho para a aplicação de técnicas mais específicas, como a titulação de Karl Fischer.

Métodos Tradicionais de Quantificação e suas Limitações

Historicamente, a determinação de umidade em matrizes sólidas tem sido realizada por métodos gravimétricos, fundamentados no princípio da perda de massa

por secagem. A metodologia convencional consiste em submeter a amostra a aquecimento em estufa (geralmente a 105°C) até que se atinja peso constante, assumindo-se que toda a massa perdida corresponde à água volatilizada.

No entanto, a aplicação dessa técnica ao Material Particulado apresenta limitações analíticas severas. A primeira delas diz respeito à especificidade. Conforme destaca a CSA Educacional (2024), os processos de secagem, além de serem demorados, podem sofrer interferências significativas devido à presença de produtos de degradação térmica ou outros compostos voláteis na amostra, que são contabilizados erroneamente como água.

Além da questão dos voláteis, há o desafio da água estrutural. Como discutido anteriormente, parte da água no MP encontra-se fortemente ligada à rede cristalina de minerais. Themudo (1999) demonstra que a remoção dessa fração requer temperaturas muito superiores às alcançadas em estufas convencionais. Contudo, elevar drasticamente a temperatura traz outro problema: o risco de reações de oxidação dos componentes da amostra (como a oxidação de metais), o que levaria a um ganho de massa, mascarando a perda de água e invalidando o resultado gravimétrico.

Essas restrições tornam os métodos de secagem insuficientes para a caracterização rigorosa exigida na química atmosférica, abrindo caminho para a aplicação de técnicas mais específicas.

Técnica de Karl Fischer (KF)

Desenvolvida por Karl Fischer em 1935, esta técnica consolidou-se como o método padrão para determinação de água devido à sua alta seletividade e precisão. A base do método é a reação de Bunsen modificada, onde a água reage quantitativamente com iodo (I_2) e dióxido de enxofre (SO_2) na presença de uma base e um álcool (geralmente metanol).

A superioridade analítica desta técnica frente aos métodos de secagem é notável. Sobre as vantagens do método no contexto de laboratórios modernos, a CSA Educacional (2024) afirma:

Neste contexto, o método de titulação de Karl Fischer (KF) traz vantagens tais como: especificidade (apenas a água é determinada), é uma análise rápida (alguns minutos), utilização de equipamentos menos complexos, pode

ser validada e documentada. Além disso, a titulação contabiliza tanto a água livre contida na amostra quanto a água ligada (aquela presente na estrutura do material) em uma ampla faixa de concentração que pode ir da ordem de partes por milhão (ppm) a 100%.

Segundo a monografia técnica de Bruttel e Schlink (2006), a reação global pode ser descrita em duas etapas. Na primeira, o álcool reage com o dióxido de enxofre e a base para formar um alquilsulfito intermediário. Na segunda etapa, ocorre a oxidação deste intermediário pelo iodo, consumindo a água presente na amostra na proporção de 1:1, conforme a equação simplificada na Figura 5:

Figura 5 – Equação química simplificada da reação de Karl Fischer



Fonte: Bruttel e Schlink. (2006)

Na rotina laboratorial, a aplicação desta técnica divide-se em duas modalidades principais, cuja escolha depende do teor de água esperado na amostra: a Volumetria e a Coulometria.

1. **Titulação Volumétrica:** É indicada para amostras com teor de água mais elevado (geralmente acima de 1% ou 10 mg de água absoluta). Nela, a solução contendo iodo é adicionada à amostra através de uma bureta motorizada até que o ponto final seja detectado eletroquimicamente (Bruttel; Schlink, 2006).
2. **Titulação Coulométrica:** É o método de escolha para traços de umidade (faixas de ppm ou teor de água < 1%). Diferente da volumetria, o iodo não é adicionado externamente, mas gerado *in situ* na própria célula de titulação através de uma corrente elétrica aplicada a um eletrodo gerador. A quantidade de iodo produzida é estequiometricamente proporcional à carga elétrica consumida (Lei de Faraday), permitindo uma determinação extremamente sensível da água (Themudo, 1999).

Para a análise de sólidos complexos como o Material Particulado, a rotina analítica exige cuidados especiais. Como os componentes do MP podem ser insolúveis ou reagir com os reagentes do KF, utiliza-se frequentemente a Técnica do Forno acoplada. Nessa configuração, a amostra é aquecida em um frasco selado e a umidade liberada é transportada por um gás de arraste (nitrogênio seco) para a célula

de titulação, onde ocorre a reação. Isso evita que a matriz suja do MP contamine o eletrodo ou cause reações paralelas indesejadas, garantindo que apenas a água seja quantificada.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise dos documentos selecionados permitiu estabelecer um comparativo técnico entre as metodologias aplicáveis à análise de água no Material Particulado. Os resultados obtidos na literatura indicam um consenso quanto à insuficiência dos métodos térmicos convencionais para matrizes ambientais complexas e a superioridade analítica da titulação de Karl Fischer.

Para sintetizar as diferenças encontradas nos estudos de Themudo (1999), CSA Educacional (2024) e Bruttel e Schlink (2006), elaborou-se o Quadro 1, que confronta os parâmetros analíticos das duas técnicas principais abordadas nesta revisão.

Quadro 1 – Comparativo entre o Método Gravimétrico e Titulação de Karl Fischer

Parâmetro	Método Gravimétrico (estufa)	Método de Karl Fischer (com forno)
Princípio	Perda de massa por aquecimento (físico).	Reação química estequiométrica específica (químico).
Especificidade	Baixa. Qualquer substância volátil é contabilizada como água.	Alta. O reagente reage seletivamente com a molécula de água (H ₂ O).
Interferentes	Compostos orgânicos voláteis e oxidação da amostra pelo ar.	Mínimos. O uso de gás inerte (N ₂) previne reações paralelas.
Deteção de Água	Limitada à água livre/superficial (em T < 105°C).	Total. Detecta água livre e água ligada/estrutural (T programável).
Tempo de Análise	Longo (horas até peso constante).	Rápido (minutos).

Fonte: elaborado pela autora com base em CSA Educacional (2024), Bruttel e Schlink (2006) e Themudo (1999).

Discutindo os dados apresentados no Quadro 1, observa-se que a principal falha da gravimetria para o Material Particulado reside em falsos positivos. Como o MP é rico em compostos orgânicos semi-voláteis, o aquecimento em estufa provoca a perda desses compostos, o que o analista interpretaria erroneamente como sendo umidade.

Por outro lado, os resultados apontados por Themudo (1999) demonstram que a aplicação do Karl Fischer com aquecimento controlado (técnica do forno) resolve o problema da água estrutural. A observação foi de que minerais complexos liberam água em picos de temperatura distintos. Enquanto a gravimetria forneceria apenas um

valor de massa total perdida (sem distinção), o método de Karl Fischer permite gerar curvas que diferenciam a água higroscópica (liberada a baixas temperaturas) da água de cristalização (liberada a altas temperaturas), sem degradar a amostra por oxidação, visto que o sistema opera sob fluxo de nitrogênio.

Dessa forma, os resultados da revisão confirmam que a implementação do método de Karl Fischer não é apenas uma melhoria operacional em termos de rapidez, mas uma necessidade analítica para garantir a veracidade dos dados ambientais produzidos.

CONCLUSÃO

A revisão bibliográfica realizada permitiu evidenciar a complexidade do Material Particulado (MP) e o papel crítico que a água desempenha em sua química e toxicidade. Ficou demonstrado que a umidade no MP não é apenas um componente inerte, mas um fator ativo que influencia a reatividade atmosférica, a formação de nuvens e os impactos na saúde humana.

A análise crítica dos métodos de quantificação revelou que as técnicas gravimétricas tradicionais (secagem em estufa) são insuficientes para essa matriz. Suas limitações incluem a falta de especificidade (contabilizando erroneamente compostos orgânicos voláteis como se fossem água) e a incapacidade de extrair a água estrutural (ligada) sem provocar a oxidação térmica da amostra.

Em contrapartida, a técnica de titulação de Karl Fischer, especialmente quando acoplada a um sistema de evaporação térmica (forno), mostrou-se a alternativa analítica mais adequada. A literatura consultada confirma que este método oferece a seletividade química necessária para distinguir a água de outros interferentes e a versatilidade térmica para quantificar tanto a fração higroscópica (livre) quanto a fração estrutural.

Conclui-se, portanto, que a aplicação do método de Karl Fischer é fundamental para o avanço da química ambiental, proporcionando dados mais confiáveis que são essenciais para a correta avaliação dos riscos climáticos e sanitários associados ao material particulado.

REFERÊNCIAS

- ALVES, D. D.; OSÓRIO, D. M. M.; RODRIGUES, M. A. S.; SCHUCK, S. Morfologia e composição do material particulado atmosférico da bacia hidrográfica do Rio dos Sinos (RS) analisados por microscopia eletrônica de varredura. **Geochimica Brasiliensis**, v. 29, n. 2, p. 45-57, 2015.
- BRITO, G. F. S.; SODRÉ, F. F.; ALMEIDA, F. V. O impacto do material particulado na qualidade do ar. **Revista Virtual de Química**, v. 10, n. 5, p. 1335-1354, 2018.
- BRITO, P. H. F.; ARAÚJO, R. S.; SILVA, G. M. M. Composição química do material particulado atmosférico: uma revisão de literatura. **Holos**, ano 34, v. 4, 2018.
- BRUTTEL, P.; SCHLINK, R. **Water Determination by Karl Fischer Titration**. 2006. Metrohm Monograph 8.026.5013. Disponível em: <https://www.metrohm.com/pt-br/produtos-geral/titula%C3%A7%C3%A3o-karl-fischer/>. Acesso em: 13 jan. 2026.
- CSA EDUCACIONAL. **Determinação de água pelo método de Karl Fischer**. 2024. Disponível em: <https://csaeducacional.com.br>. Acesso em: 13 jan. 2026.
- GALEMBECK, Eduardo; COSTA, Caetano. A evolução da composição da atmosfera terrestre e das formas de vida que habitam a Terra. **Química Nova na Escola**, v. 38, n. 4, p. 318-323, 2016.
- KIM, Ki-Hyun; KABIR, Ehsanul; KABIR, Shamin. A review on the human health impact of airborne particulate matter. **Environment International**, v. 74, p. 136-143, 2015.
- SANTIAGO, A.; PRADO, R. J.; FILHO, P. M.; ALONSO, R. V. Caracterização do material particulado suspenso no ar de Cuiabá-MT no período de queimadas. **Revista Matéria**, v. 20, n. 1, p. 273-283, 2015.
- SANTOS, J. M.; REIS JUNIOR, N. C.; GALVÃO, E. S. (Org.). **Material Particulado na Atmosfera Urbana e suas Interações com a Saúde Humana**. 1. ed. Goiânia: Editora Alta Performance, 2016.
- SILVA, Willian Bogler da. **Caracterização de íons solúveis em água presentes no material particulado atmosférico PM10 amostrados na aduana da Ponte da Amizade, Foz do Iguaçu - PR**. 2019. Dissertação (Mestrado em Tecnologias Ambientais) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, 2019.
- THEMUDO, Marta Espregueira Cruz Freire. **Aplicação do método de Karl Fischer a materiais que só libertam água a temperaturas elevadas**. 1999. Dissertação (Mestrado em Química) – Faculdade de Ciências, Universidade do Porto, Porto, 1999.
- TIWARI, A.; PANDEY, M.; TIRKEY, A.; TIWARI, A.; DUBEY, R.; PANDEY, S. K. Image based analytical approaches for study of particulate matter (PM) in air. **Frontiers in Environmental Science**, v. 12, 2024.