

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA

Este exemplar corresponde a redação final da tese defendida
por Helena Shizuko Nakatani e aprovado
pela Comissão Julgadora.

Campinas, 03 de abril de 1991

Oswaldo E.S. Godinho

Prof. Dr. Oswaldo E.S. Godinho

em conformidade

IMPLICAÇÕES TERMODINÂMICAS E CINÉTICAS NA
TITULAÇÃO TERMOMÉTRICA CATALÍTICA DE
ÁCIDO SALICÍLICO EM ACETONA
TESE DE MESTRADO
HELENA SHIZUKO NAKATANI

ORIENTADOR: PROF. DR. OSWALDO E.S. GODINHO

CAMPINAS

- 1991 -

24/04/91

Aos meus pais.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Godinho, orientador e amigo, sempre dedicado, meu reconhecimento e gratidão.

Aos Profs. Aleixo, Ivo, Graciliano, pelas sugestões.

As amigas do laboratório: Maria de Fátima, Maria José, Zilda, Tereza, Valdinete, Roberto e Marcelo, pela convivência sempre alegre.

As amigas Tania e Maria Amélia, pela agradável convivência.

Ao Marco, Missao e Hormezino, pela amizade.

A Zezé e à Zilda, pela revisão do texto.

A Sílvia pelo serviço de datilografia, ao Iveraldo pela execução dos desenhos e ao Laurindo pela encadernação da tese.

Ao Instituto de Química pela oportunidade concedida.

Ao CNPq pelo auxílio financeiro.

INDEX

	Página
I - INTRODUÇÃO.....	01
II - OBJETIVOS.....	05
III - TITULAÇÃO TERMOMÉTRICA CATALÍTICA.....	07
IV - TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA.....	16
V - EXPERIMENTAL.....	25
V.1 - Aparelhagem.....	25
V.2 - Reagentes.....	25
V.3 - Procedimento.....	26
V.3.1 - Calibração das seringas.....	26
V.3.2 - Tratamento dos solventes orgânicos.....	26
V.3.3 - Preparação das soluções padrão.....	27
V.3.4 - Titulações.....	27
V.3.4.1 - Titulação termométrica catalí- tica.....	27
V.3.4.2 - Titulação potenciométrica.....	31

VI - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	34
VI.1 - Calibração das Seringas.....	34
VI.2 - Utilização da Acetona como Indicador de Ponto Final na Determinação de Ácidos por Titulação Termométrica Catalítica.....	35
VI.3 - Localização do Ponto Final em TTC.....	36
VI.4 - Escolha do Volume da Acetona na TTC do Ácido Sa- licílico.....	39
VI.5 - Efeito da Presença de Água na TTC do Ácido Sa- licílico.....	41
VI.6 - Determinação de Outros Ácidos e da Mistura de Alguns Ácidos por TTC.....	43
VI.7 - Efeito da Concentração dos Titulantes.....	47
VII - CONCLUSÃO.....	57
VIII - BIBLIOGRAFIA.....	64

RESUMO

IMPLICAÇÕES TERMODINÂMICAS E CINÉTICAS NA TITULAÇÃO TERMOMÉTRICA CATALÍTICA DE ÁCIDO SALICÍLICO EM ACETONA

AUTORA: Helena Shizuko Nakatani

SUPERVISOR: Prof. Dr. Oswaldo E. S. Godinho

A influência da concentração dos reagentes nas titulações de ácido salicílico em acetona é estudada utilizando-se os titulantes hidróxido de potássio e hidróxido de tetrametilamônio por titulação termométrica catalítica. No caso de hidróxido de potássio, a estequiometria da reação aumenta de um a dois, à medida que se aumenta a concentração dos reagentes. Ao contrário, quando se emprega hidróxido de tetrametilamônio, apenas um grupo ácido é titulado por mol de ácido salicílico independente da concentração dos reagentes.

Nas curvas de titulação potenciométrica do ácido salicílico com hidróxido de tetrametilamônio e soluções mais diluídas de hidróxido de potássio ($< 0,1$ M) é observado uma única inflexão correspondente à titulação do grupo carboxílico. Entretanto, para soluções mais concentradas de hidróxido de potássio aparece uma segunda inflexão, correspondente à titulação do grupo fenólico.

Em soluções mais concentradas de hidróxido de potássio é observada a formação de um precipitado branco de salicilato de potássio, o que não acontece quando se utiliza o hidróxido de tetrametilamônio e soluções mais diluídas de hidróxido de potássio.

Estes dados e outros da literatura sobre a titulação de ácidos polifuncionais capazes de formar ponte de hidrogênio intramolecular são explicados considerando-se as implicações termodinâmicas e cinéticas envolvidas nestas titulações.

ABSTRACT

THERMODYNAMIC AND KINETIC IMPLICATIONS IN THE CATALYTIC
THERMOMETRIC TITRIMETRY OF SALICYLIC ACID IN ACETONE

AUTHOR: Helena Shizuko Nakatani

SUPERVISOR: Prof. Dr. Oswaldo E. S. Godinho

The influence of concentration of reactants in the titrations of salicylic acid in acetone with the titrants potassium and tetramethylammonium hydroxides by the technique of catalytic thermometric titrimetry is investigated. It is observed that in the case of potassium hydroxide titrant the stoichiometry of the reaction increases from one to two with the increase of the concentration of reagents. On contrary, in the case of tetramethylammonium hydroxide only one acid group is determined independently of concentrations of titrant and titrand.

It is also observed that in the potentiometric titration of salicylic acid with tetramethylammonium and diluted solutions of potassium hydroxide ($< 0,1$ M) only one inflection corresponding to the titration of carboxylic group is observed. However, for more concentrated solutions of potassium hydroxide a second inflection corresponding to the titration of the phenolic group is also observed.

It is observed the formation of a white precipitate of potassium salicylate in the case of the more concentrated solution of potassium hydroxide. Otherwise, the formation of precipitate is not observed in the case of titrant tetramethylammonium and more diluted solutions of potassium hydroxides.

These data and others of literature on the titration of polyfunctional acids capable of forming intramolecular hydrogen bond are explained by considering the thermodynamic and kinetic implications involved in these titrations.

I - INTRODUÇÃO

O emprego das técnicas de titulação termométrica convencional ¹⁻⁴ e da titulação termométrica catalítica ⁵⁻¹⁰ tem sido objeto de estudo no nosso laboratório. Esta tese é um proseguimento das investigações envolvendo o uso da titulação termométrica catalítica.

Uma das vantagens desta técnica é envolver uma aparelhagem bastante simples, barata e de fácil implementação mesmo em laborat^orios com poucos recursos.

Uma das desvantagens desta técnica estaria no fato de que, ao contrário da titulação potenciométrica, a mesma não apresenta a capacidade de diferenciar ácidos ou bases de diferentes constantes de dissociação, resultando numa baixa seletividade.

Esta desvantagem tem começado a ser sobrepujada graças principalmente aos trabalhos sistemáticos de Greenhow e colaboradores ¹¹⁻¹⁵. Estes autores têm mostrado a possibilidade de se obter seletividade por esta técnica pelo controle apropriado da estequiometria obtida no ponto final da titulação. Diferentes estequiometrias podem ser obtidas na titulação de ácidos polifuncionais por esta técnica pela escolha adequada do indicador termométrico, do solvente da amostra, do titulante e em alguns casos da concentração de titulante.

A Tabela I.1. ¹¹ ilustra as possibilidades de se obter diferentes estequiometrias nas titulações de vários ácidos polifuncionais. Estas diferentes estequiometrias foram obtidas variando-se o indicador termométrico e o titulante.

Tabela I.1 - Influência do indicador termométrico e do titulante na estequiometria da titulação de ácidos polifuncionais pela técnica da titulação termométrica catalítica ¹¹.

Compostos	Grupos ácidos encontrados				
	Grupos Ácidos	acrilonitrila*			acetona*
		Bu ₄ NOH 0,1 M em tolueno/MeOH**	KOH 0,1 M em i-PrOH**	KOH 1,0 M em i-PrOH**	
ácido succínico	2	2	2	(1)	
pirocatecol	2	1	1	(1)	
resorcinol	2	1	2	(2)	
hidroquinona	2	1	1	(2)	
floroglucinol	3	2	2	2	
pirogallol	3	1	2	(2)	
ácido salicílico	2	1	1	(2)	
ácido p-hidroxibenzóico	2	2	2	2	
ácido 3,4-diidroxibenzóico	3	2	2	2	
ácido 3,4,5-triidroxibenzóico	4	2	2	2	
ácido tânico	-	10	12	20	
ácido 2,6-piridinodicarboxílico	2	2	2	1,74	
ácido cianúrico	3	1	1	2	
ácido tritiocianúrico	1	2	3	3	
ácido dicloroisocianúrico	1(3)	2	3	2	

* indicador termométrico; ** titulante

Os dados entre parênteses foram retirados da referência 16.

Para fins de exemplificação considere-se a titulação do resorcinol cuja molécula contém dois grupos fenólicos. Se o indicador termométrico empregado for acrilonitrila e o titulante for uma solução 0,1 M de hidróxido de tetranbutilamônio (Bu_4NOH) apenas um grupo fenólico por mol de ácido é determinado. Por outro lado, empregando-se o mesmo indicador de ponto final e como titulante uma solução 0,1 M de hidróxido de potássio, dois grupos fenólicos são determinados por mol. Utilizando-se acetona como indicador termométrico e 0,1 M de hidróxido de potássio como titulante também se consegue titular os dois grupos fenólicos por mol de resorcinol. Este exemplo mostra que com a escolha adequada destes parâmetros pode-se conseguir seletividade por esta técnica.

Greenhow e colaboradores^{14, 15} têm também empregado os dados da técnica da titulação termométrica catalítica para propor mecanismos para as reações envolvidas nas titulações.

No caso da titulação potenciométrica, a escolha do solvente e do titulante para a determinação de um dado grupo ácido ou básico ou para diferenciação de grupos ácidos ou básicos está baseada no conhecimento das constantes de dissociação dos ácidos ou bases, da constante dielétrica e da acidez e basicidade do solvente. Certamente que estes parâmetros relacionados aos equilíbrios químicos envolvidos na titulação de ácidos ou bases são em termos gerais válidos para a técnica da titulação termométrica catalítica. Entretanto, no caso da titulação termométrica catalítica, certos parâmetros cinéticos têm também que ser levados em conta. Embora este requisito possa ser uma desvantagem desta técnica em relação à titulação potenciométrica pode-

-se tirar proveito da mesma para se conseguir seletividade.

No tratamento teórico das titulações catalíticas envolvendo reações ácido-base, Abramović, Gaál e Kurunczi¹⁷ admitiram que as velocidades das reações de neutralização são suficientemente altas quando comparadas com as reações indicativas. Esta suposição, entretanto, não pode ser generalizada. Assim, por exemplo, Greenhow e Shafi¹⁴ quando estudaram a influência do solvente e da concentração de titulante na titulação de certos ácidos polifuncionais, consideraram as reações de neutralização e indicativa como processos competitivos.

Na realidade, no trabalho clássico de Eigen¹⁸ ele classifica como ácidos normais aqueles em que a velocidade de transferência de próton é controlada por difusão. Diz-se que a transferência do próton é controlada por difusão quando a mesma é determinada pela frequência de choques proveniente do movimento térmico. Entretanto, existem outras classes de ácidos cuja velocidade da transferência de próton se dá por mecanismos mais complexos.

Apenas para exemplificar, é ilustrativo notar que a constante de velocidade de transferência de próton no caso do ácido salicílico é cerca de 10^3 vezes menor que para os ácidos normais. Isto também ocorre com outros ácidos polifuncionais capazes de formar pontes de hidrogênio intramolecular. É interessante notar a este respeito que certos indicadores visuais como amarelo de alizarina S, que é um ácido deste tipo, não se prestam a ser usados em reações muito rápidas. Este fato se dá justamente porque a velocidade de transferência de próton da mesma é mais lenta do que no caso de outros indicadores, cuja velocidade de transferência de próton é controlada por difusão.

II - OBJETIVOS

Esta tese surgiu de uma observação feita em uma experiência do curso de Análise Instrumental do Instituto de Química da UNICAMP, que visava a introdução da técnica da titulação termométrica catalítica. Na ocasião foi sugerida a titulação do ácido salicílico dissolvido em acetona, com solução de hidróxido de potássio em iso-propanol.

Na determinação de ácidos em acetona por titulação termométrica catalítica (TTC) o ponto final da titulação é indicado por um aumento brusco da temperatura devido ao calor liberado na dimerização da acetona. A reação de dimerização da acetona é catalisada pelo excesso de base que é usada como titulante.

Na experiência referida acima sugeriu-se a um grupo de alunos empregar como titulante solução 1,0 M de hidróxido de potássio em iso-propanol e um outro grupo empregou uma solução 0,10 M da mesma solução titulante. Um fato inesperado foi que o grupo que empregou solução 1,0 M de hidróxido de potássio conseguiu titular dois grupos ácidos no ponto final da titulação enquanto o grupo que utilizou solução 0,1 M de titulante apenas determinou um grupo ácido por mol do ácido.

O objetivo desta tese consistiu essencialmente em tentar encontrar explicações para estas observações. Deste modo, foi feito um estudo mais sistemático da influência das concentrações do titulado e do titulante, na titulação de ácido salicílico em acetona com os hidróxidos de potássio e tetrametila

mônio em iso-propanol. Neste caso, utilizou-se além da técnica da titulação termométrica catalítica, que é o objeto principal do nosso estudo, a titulação potenciométrica. A finalidade do uso da titulação potenciométrica foi uma tentativa de poder considerar separadamente os efeitos de equilíbrio e cinéticos envolvidos nestas titulações.

No que se refere aos efeitos cinéticos, o mecanismo utilizado para relacionar a velocidade da reação de ácidos polifuncionais capazes de formar pontes de hidrogênio intramolecular foi baseado nos estudos de Hibbert e Spiers¹⁹. Estes autores investigaram a cinética da remoção de prótons de derivados de salicilatos por íons hidróxido e tampão.

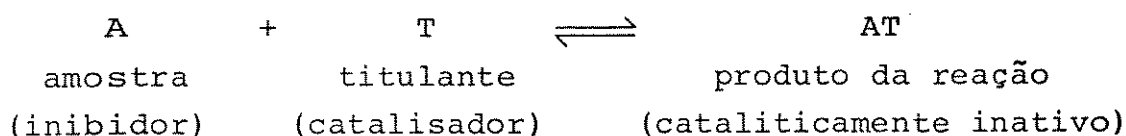
Finalmente, a comparação das velocidades das reações de neutralização e indicativa foi usada para discutir a estequiometria obtida no ponto final das titulações.

III - TITULAÇÃO TERMOMÉTRICA CATALÍTICA

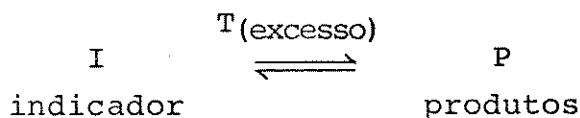
A aplicação de reações indicativas catalisadas na detecção do ponto final de titulações nos leva ao desenvolvimento de numerosos métodos de titulação catalítica^{20 - 22}.

O princípio das titulações catalíticas pode ser descrito pelas seguintes reações^{23, 24}:

a) Reação determinativa



b) Reação indicativa



Na reação determinativa ocorre uma combinação estequiométrica entre a amostra e o titulante na direção da formação do produto da reação cataliticamente inativo. Quando a reação determinativa se completa, um pequeno excesso de titulante catalisa a reação indicativa, e esta é utilizada para indicar o ponto final da titulação.

Para ser utilizada na determinação do ponto final de titulações, a reação indicativa deve apresentar requisitos como:

ter um tempo de indução muito pequeno; ser muito rápida na presença do catalisador; ocorrer nas mesmas condições da reação de terminativa e, finalmente, possibilitar a detecção do ponto final da titulação.

O ponto final das titulações catalíticas pode ser detectado pelo método visual ou com auxílio de métodos instrumentais (potenciometria, termometria, condutometria, fotometria, amperometria e biamperometria). A propriedade medida se mantém praticamente constante antes do ponto final da titulação; uma brusca variação nesta propriedade indica o ponto final. Uma curva ideal deste tipo de titulação é mostrada na Figura III.1.

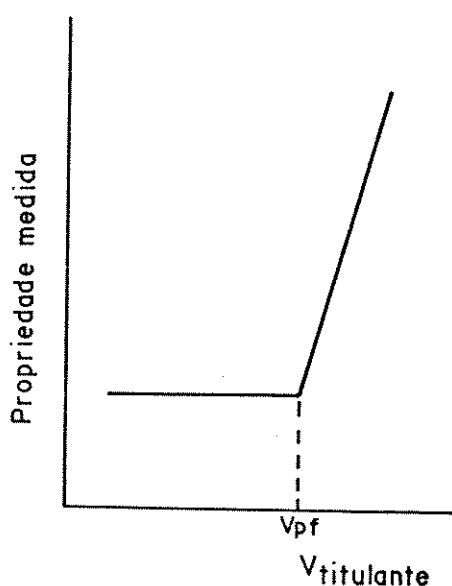


Figura III.1 - Curva ideal da titulação catalítica.

Os primeiros trabalhos sobre os métodos catalíticos surgiram em 1876^{25 - 28}. De acordo com o levantamento bibliográfico observa-se um crescente interesse na utilização de métodos baseados em reações catalíticas para a determinação do ponto final de titulações^{29 - 38}.

A partir de 1980, a revista Analytical Chemistry trata este assunto em suas revisões bienais fundamentais com o título "Determinações cinéticas e aspectos cinéticos da química analítica"^{39 - 44}.

A primeira publicação onde aparece um método titulométrico em que a determinação do ponto final é baseado numa reação catalítica foi publicado por Erdey e Buzás⁴⁵ em 1960. Estes autores utilizaram indicadores quimiluminescentes, luminol e lucigenina, com peróxido de hidrogênio na detecção do ponto final da determinação de EDTA com solução padrão de Cu^{2+} .

Em 1963, Yatsimirskii e Fedorova⁴⁶ descreveram um método para a determinação de prata com iodeto em meio ácido, cuja detecção do ponto final baseou-se na reação indicativa de $\text{Ce(IV)} - \text{As(III)}$.

Por outro lado, Keily e Hume⁴⁷ apresentaram um método de titulação termométrica de bases com ácido perclórico em ácido acético glacial como solvente. Eles empregaram o efeito do calor de reação entre anidrido acético e água para indicar o ponto final da titulação. Isto foi possível porque esta reação é catalisada pelo excesso de ácido perclórico.

O trabalho publicado por Vaughan e Swithenbank¹⁶ é considerado como pioneiro em titulação termométrica catalítica. Estes autores utilizaram a acetona como solvente e "indicador

entalpimétrico" na titulação de ácidos com solução de hidróxido de potássio em iso-propanol. O aumento de temperatura devido a dimerização da acetona catalisada pelo excesso de hidróxido de potássio é usado para determinação do ponto final da titulação.

Para medir esta variação de temperatura utilizou-se o termistor (Figura III.2). Este sensor de temperatura consiste em uma pequena gota, com cerca de 0,5 mm de diâmetro, formada sobre dois fios de platina que estão por sua vez ligados a outros dois fios condutores de liga de cobre. O conjunto todo encontra-se dentro de um tubo de vidro, sendo que um filme de vidro protege a gota de material semiconductor, parte sensível do termistor (uma mistura de óxidos metálicos) de ataque químico. O termistor apresenta ainda como características, capacidade calorífica e poder de dissipação desprezíveis.

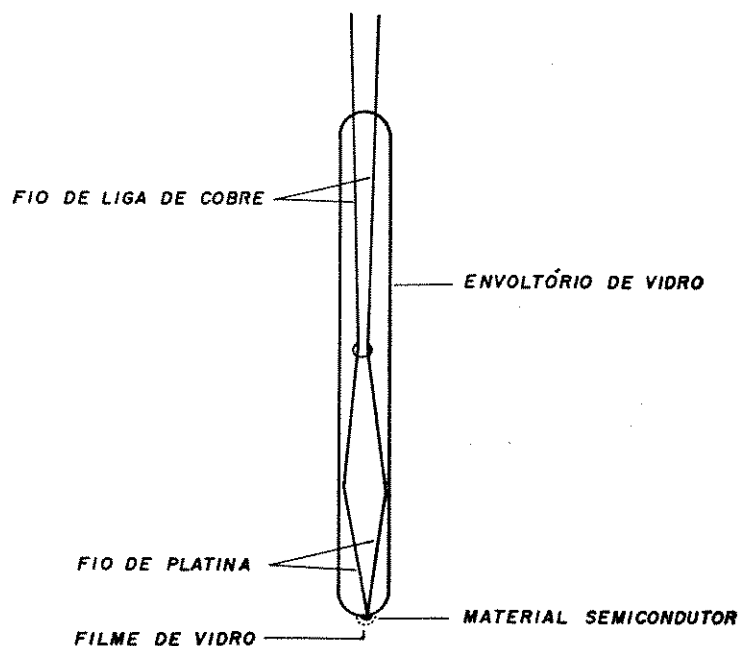


Figura III.2 - Termistor

Em 1973, Greenhow e Spencer^{11, 48} utilizaram a polimerização iônica como um meio de indicação do ponto final em titulação termométrica catalítica para a determinação de ácidos e bases orgânicas.

Greenhow e Shafi¹⁴ investigaram comparativamente a titulação de uma variedade de ácidos polifuncionais com hidróxidos de tetranbutilamônio e potássio. Eles utilizaram a acrilonitrila como indicador de ponto final das titulações.

Em 1977, Greenhow¹⁵ publicou um artigo sobre a titulação termométrica catalítica, onde é descrito a química dos processos de titulação, seletividade, as aplicações e as limitações da técnica.

Mais tarde, Greenhow⁴⁹ mostrou que outras cetonas cíclicas também podem ser empregadas como indicador de ponto final de titulação.

Em 1987, Gaál²³ e Pantel e Weisz²⁴ publicaram revisões sobre as titulações catalíticas abrangendo os aspectos teóricos e experimentais, bem como suas aplicações e limitações.

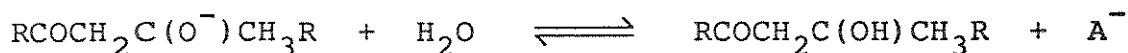
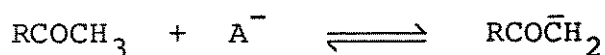
Os compostos que podem ser determinados por titulação termométrica catalítica são limitados pela combinação indicador-titulante disponíveis. Contudo, muitos métodos titulométricos envolvendo reações ácido-base, de precipitação, complexométrica e iodométrica em meio não aquoso foram estudados.

Como os métodos titulométricos envolvendo reações de neutralização são o objeto de nosso maior interesse, os mesmos serão discutidos mais detalhadamente.

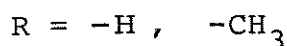
Na determinação de ácidos, as reações indicativas são catalisadas por bases (hidróxido de potássio alcoólico, alco-

óxido de potássio, hidróxido de tetraalquilamônio). Alguns indicadores termométricos com suas respectivas reações indicativas utilizadas nestas titulações são mostradas abaixo:

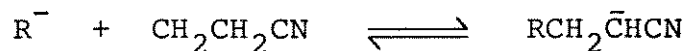
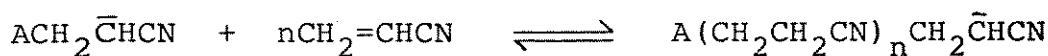
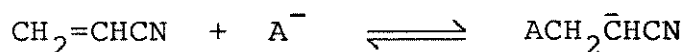
a) Condensação aldólica da acetona^{16, 50}, do acetaldeído⁵¹, do formaldeído⁵² e da ciclohexanona^{53, 49}



onde A^- é o catalisador e



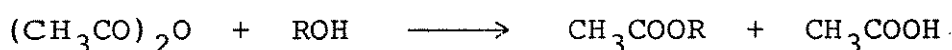
b) Polimerização aniônica da acrilonitrila e reação de cianoetilação^{38, 54-56}



onde A^- é o catalisador e RH é o substrato.

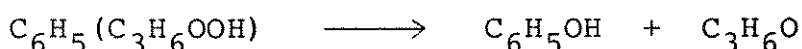
Por outro lado, na titulação termométrica catalítica de bases, as reações indicativas são catalisadas por ácidos, geralmente ácido perclórico em ácido acético glacial. Os indicadores termométricos e suas respectivas reações indicativas são:

- a) Reação de anidrido acético com água^{22, 48}, álcoois ou fenóis⁵⁷



onde R = -H , grupos alquil , -C₆H₅.

- b) Decomposição do hidroperóxido de cumeno¹⁰



- c) Polimerização catiônica de acetais e éteres cíclicos⁵⁸, α-metil-estireno⁵⁹ e iso-butil-vinil-éter^{60,61}

Na titulação termométrica catalítica, tanto os resultados obtidos quanto a forma das curvas de titulação variam dependendo do indicador termométrico, do titulante e do solvente da amostra utilizados. Por exemplo, na determinação de acidez em asfalto com hidróxido de potássio 0,1 M em iso-propanol, utilizando acrilonitrila como indicador termométrico foi encontrado um índice de acidez menor do que com acetona⁶².

Uma dificuldade envolvida no uso da TTC na determinação de diferentes amostras está na escolha correta do indica-

dor, do solvente da amostra e do titulante. Esta dificuldade é devido a inexistência de uma teoria consistente para as titulações catalíticas. Os primeiros tratamentos matemáticos sobre a teoria das titulações catalíticas foram feitos por Mottola²² e Goizman⁶³. Contribuições mais criteriosas à teoria das titulações catalíticas surgiram a partir de 1984 com trabalhos envolvendo as volumetrias de complexação⁶⁴, de precipitação, de óxido-redução⁶⁵ e de neutralização⁶⁶.

No desenvolvimento teórico, algumas aproximações foram feitas nas expressões matemáticas com a finalidade de simplificação. Para tal, considerou-se que:

- o titulante é adicionado a uma solução idealmente agitada;
- a reação indicativa possui um tempo de indução desprezível;
- a variação de temperatura durante a titulação não afeta a cinética e a termodinâmica das reações;
- a reação determinativa é muito rápida, não sendo considerada nos cálculos.

Entretanto, mesmo tratando-se de titulações catalíticas ácido-base em meio não aquoso, a reação de neutralização nem sempre pode ser considerada tão rápida quando comparada à reação indicativa.

Mesmo com estes tratamentos teóricos em mãos, os mesmos não podem ser aplicados à maioria das titulações catalíticas em solventes orgânicos devido a não disponibilidade das cons

tantes de equilíbrio e das constantes de velocidade das reações.

Por outro lado, com poucas exceções, este problema também aparece nas titulações potenciométricas em solventes orgânicos, onde a falta de dados sobre os equilíbrios envolvidos impede o tratamento teórico destas titulações.

Todavia, isto não impede que conhecendo-se a acidez, a basicidade e a constante dielétrica do solvente não se possa fazer uma escolha do solvente e do titulante mais adequada para uma dada titulação.

No caso da titulação termométrica catalítica além do efeito destes parâmetros sobre os equilíbrios envolvidos nestas titulações, é necessário considerar o efeito dos mesmos sobre a cinética das reações.

Finalmente, a não disponibilidade destes tratamentos teóricos resulta na dificuldade de se estabelecer a maneira apropriada para se localizar o ponto final destas titulações.

Recentemente, Abramović, Gaál e Kurunczi¹⁷ estudaram criticamente os vários métodos utilizados na detecção do ponto final de titulações catalíticas. Segundo estes autores, o método que parece levar a uma maior exatidão é aquele que toma como ponto final da titulação o máximo da primeira derivada da curva de titulação catalítica. Entretanto, é conveniente ser cauteloso ao tentar generalizar este método para todas titulações catalíticas.

IV - TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA

A potenciometria é o método mais usado no acompanhamento das titulações em meio não aquoso. A aplicação da titulação potenciométrica em meio não aquoso deve-se, em primeiro lugar, a possibilidade de indicação do ponto final nas titulações de ácidos e bases fracas não possíveis de serem tituladas em solução aquosa. Outra vantagem da titulação potenciométrica em meio não aquoso está na possibilidade de diferenciação de ácidos ou bases de diferentes constantes de dissociação.

A curva de titulação potenciométrica permite acompanhar detalhadamente o curso da reação entre o titulante e o titulado, fornecendo desta maneira, uma base sólida para a interpretação da reação considerada.

Tudo isto é de grande valor para os estudiosos dos problemas de equilíbrio ácido-base em um dado solvente, como também para determinação da estrutura de compostos.

Esta nova função da potenciometria tornou-se possível graças aos conhecimentos mais avançados do comportamento ácido-base de substâncias em solventes não aquosos, à construção de melhores eletrodos e, finalmente, aos avanços na área da instrumentação ⁶⁷.

A primeira revisão de titulações ácido-base em soluções não aquosas pode ser encontrada no livro escrito por Fritz ⁶⁸, no qual o autor compilou referências sobre a teoria e prática destas titulações e seu campo de aplicação. Pifer, Wollish e Schmall ⁶⁹ publicaram um sumário de aplicações práticas de titu

lações em meio não aquoso de compostos farmacêuticos e seus intermediários. Riddick^{70, 71} listou bibliografias dos aspectos teóricos e aplicações de titulações em solventes não aquosos. Moss, Elliot e Hall⁷² aplicaram a técnica com êxito, na determinação de ácidos muito fracos. Estes autores escolheram etilenodiamina como solvente, e aminoetóxido de sódio como titulante na titulação de ácidos carboxílicos e fenóis.

Mais tarde, Deal e Wyld⁷³ apresentaram um levantamento da aplicação de titulantes para a determinação de ácidos fracos em soluções não aquosas. Eles descreveram o uso de hidróxido de potássio alcoólico na titulação de ácidos muito fracos em etilenodiamina. Estes pesquisadores também mostraram que o eletrodo de vidro serve como eletrodo indicador neste meio.

Os eletrodos utilizados em meio não aquoso são, normalmente, os mesmos empregados em água. O par de eletrodos mais comumente usado é o de vidro-calomelano. Os primeiros eletrodos indicadores empregados em potenciometria em meio não aquoso foram o de hidrogênio e quinidrona^{74 - 76}. Mais tarde, estes foram substituídos pelo eletrodo de vidro.

O eletrodo de vidro é o eletrodo indicador universalmente empregado nas titulações de ácidos e bases, independentemente do solvente utilizado⁷⁷. Entretanto, em meio não aquoso, o comportamento destes eletrodos depende da natureza, do tempo de condicionamento e do pré-tratamento do eletrodo⁷⁸.

Uma variação no tempo de condicionamento do eletrodo de vidro utilizado na titulação de ácido benzóico em dimetilformamida com hidróxido de tetranbutilamônio foi feito por Greenhow e Al-Mudarris⁷⁹. Os autores concluíram que diferentes resulta-

dos eram obtidos devido à variação no tempo de condicionamento do eletrodo.

Como o potencial do eletrodo de vidro é determinado pela sua camada de gel hidratada, mesmo em meio não aquoso, é desaconselhável o seu condicionamento em solventes orgânicos por longos períodos. O condicionamento do eletrodo nestes solventes provoca a desidratação de sua membrana, caracterizado pela lentidão de sua resposta. Entretanto, a imersão do eletrodo em água por alguns minutos reidrata a membrana, retomando suas características iniciais⁸⁰.

A velocidade da resposta do eletrodo de vidro em meio não aquoso foi estudada por Karlberg⁸⁰, com eletrodo de vidro em iso-propanol. Os resultados desses estudos podem ser assim resumidos^{80 - 83}:

a) O eletrodo de vidro deve estar mergulhado em água ou no eletrólito do eletrodo de referência no caso de eletrodo combinado. Antes do uso em solvente não aquoso, o eletrodo é lavado com água, seco com papel, lavado com o solvente puro e imerso na solução a ser titulada. A estabilização leva de dois a vinte minutos, sendo que este tempo aumenta com a diminuição da constante dielétrica e com o aumento do caráter aprótico do solvente. Entre as medidas de diferentes amostras, o eletrodo deve ser lavado com o solvente puro, e à medida que as amostras são analisadas, o potencial estabiliza mais rapidamente. Após o uso, o eletrodo deve ser lavado com água até que responda corretamente ao pH de duas soluções tampão aquosas.

b) A variação da resposta do eletrodo devido ao uso prolongado em solvente orgânico é consequência da desidratação de sua membrana, que ocorre mais rapidamente em meios apróticos e mais lentamente em meios polares. As propriedades iniciais do eletrodo são obtidas através de sua imersão em água.

c) Um eletrodo pode ser reativado limpando sua superfície com solução aquosa de ácido fluorídrico a 2% e subsequente hidratação com solução aquosa diluída de ácido clorídrico durante uma hora. Karlberg⁸⁰ recomenda este tratamento também para eletrodos novos, ainda não usados. Um eletrodo assim tratado não está hidratado completamente (uma hidratação completa em ácido clorídrico 0,1 M leva duas semanas) e apresenta resposta melhor, mais estável e mais rápida em solventes não aquosos.

Como uma alternativa aos eletrodos de vidro surgiram os eletrodos metálicos. Estes são recobertos por uma fina camada de seu Óxido, responsável pela resposta às variações de pH⁸⁴. Em comparação com o de vidro, os eletrodos metálicos possuem algumas vantagens^{79, 85}:

a) não requerem condicionamento no solvente antes do uso;

b) a sua superfície pode ser facilmente limpa, mecânica ou quimicamente, à medida que houver perda de sensibilidade;

c) possuem baixa resistência interna.

Um dos eletrodos metálicos mais utilizados é o de antimônio^{76, 86}, adequado especialmente para solventes fortemen-

te básicos tais como etilenodiamina e butilamina. Eletrodos especiais de antimônio foram construídos, apropriados para titulações potenciométricas em solventes fracamente polares, como hidrocarbonetos ou hidrocarbonetos clorados⁸⁶⁻⁸⁸. Outro eletrodo freqüentemente utilizado é o de platina⁸⁹, não apenas em titulação de neutralização como também em titulação de óxido-redução^{76, 90}. Em meio acetônico têm sido usados eletrodos de níquel, cobre e rádio⁹¹. Eletrodos de prata⁷⁶ e aço-inox⁹² também foram utilizados. Outros eletrodos tais como de alumínio, arsênio, bismuto, chumbo e gálio⁷⁹ também têm sido usados. Por exemplo, na titulação de 3,5 xilenol em dimetilformamida com hidróxido de tetranbutilamônio 0,1 M, os eletrodos de alumínio e gálio se comportaram similarmente ao de vidro com respeito a nitidez do ponto final.

Os eletrodos de referência comumente utilizados são os de calomelano e prata-cloreto de prata, os mesmos de sistemas aquosos. Estes eletrodos requerem modificação quando empregados em titulação potenciométrica em meio não aquoso para evitar contaminação do solvente pela água da meia-cela de referência. Geralmente a água é trocada por metanol^{93, 94} ou por uma ponte salina não aquosa⁹⁵.

Quando o eletrodo de calomelano é usado em solvente fracamente polar, onde o cloreto de potássio utilizado como eletrólito de referência é praticamente insolúvel, pode haver um depósito deste sal na interface obstruindo o diafragma de vidro sinterizado. Conseqüentemente, a resistência elétrica do sistema pode aumentar e interromper o circuito. Para prevenir isto, várias modificações do eletrodo de calomelano têm sido propostas.

A substituição do eletrólito aquoso por uma solução saturada de cloreto de potássio em metanol foi proposta por Cundiff e Markunas⁹³. Fritz⁹⁶ recomendou a substituição da solução aquosa de cloreto de potássio por solução saturada de cloreto de tetrametilamônio em iso-propanol. Em combinação com o eletrodo de vidro, o eletrodo de calomelano modificado gerou potenciais estáveis e reprodutíveis na titulação de ácidos em terc-butanol, iso-propanol e dimetilformamida⁹⁶.

O eletrodo de prata-cloreto de prata, que também é muito usado nestas titulações, consiste de um fio de prata recoberto eletroliticamente por uma fina camada de cloreto de prata imerso em uma solução saturada de cloreto de potássio em ácido acético anidro⁹⁷. Modificações deste eletrodo também têm sido propostas^{98, 99}. Para titulações de ácidos em solventes não aquosos, o eletrodo de prata-cloreto de prata foi imerso em solução saturada de cloreto de tetrametilamônio em iso-propanol⁹⁶.

Uma outra alternativa é empregar um metal inerte imerso no titulante, onde o contato elétrico entre o titulante e o titulado é feito através da imersão da ponta da bureta na solução contendo o titulado¹⁰⁰. Eletrodos de antimônio⁷³ e platina⁹⁰ mergulhados no titulante têm sido utilizados como eletrodos de referência.

As curvas de titulação potenciométrica de ácidos carboxílicos e fenóis em meio não aquoso podem apresentar certas anomalias, desconhecidas nas titulações em meio aquoso. Existem quatro principais anomalias que as curvas de titulação podem apresentar, em combinação ou separadamente¹⁰¹:

1) a curva apresenta um salto de potencial adicional na região da meia neutralização;

2) a curva pode ser assimétrica em relação ao ponto de meia neutralização;

3) a curva pode não ser reprodutível;

4) a curva apresenta um pequeno salto ou queda de potencial não somente no ponto da meia neutralização, como também nos pontos correspondentes a 1/4 ou 3/4 da neutralização.

A Figura IV.1 mostra curvas de titulação potenciométrica onde ocorrem estas anomalias.

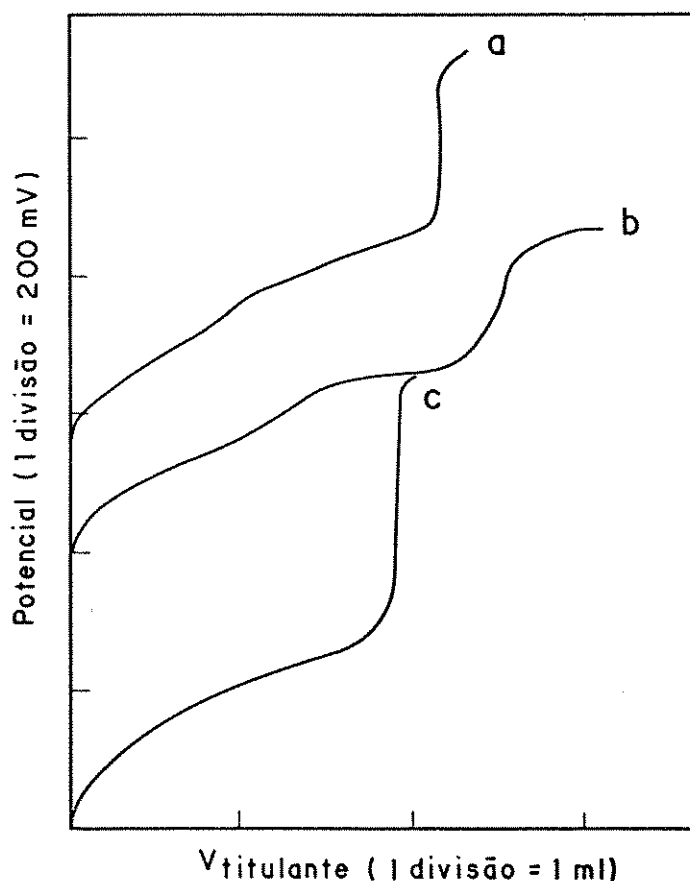


Figura IV.1 - Curvas de titulações potenciométricas irregulares de ácido acético em acetona (a), de fenol em piridina (b) e ácido acético em acetonitrila (c) com hidróxido de metiltributilamônio em piridina¹⁰¹.

De acordo com Van der Heijde¹⁰¹, essas irregularidades ocorrem devido à associação ácido-ânion e dimerização do ácido carboxílico em consequência de uma baixa constante dielétrica do solvente. A associação ácido-ânion, conhecida como homoc conjugação, é também responsável pelos saltos de potencial que ocorrem nas titulações de ácido fórmico¹⁰² mostrada na Figura IV.2.

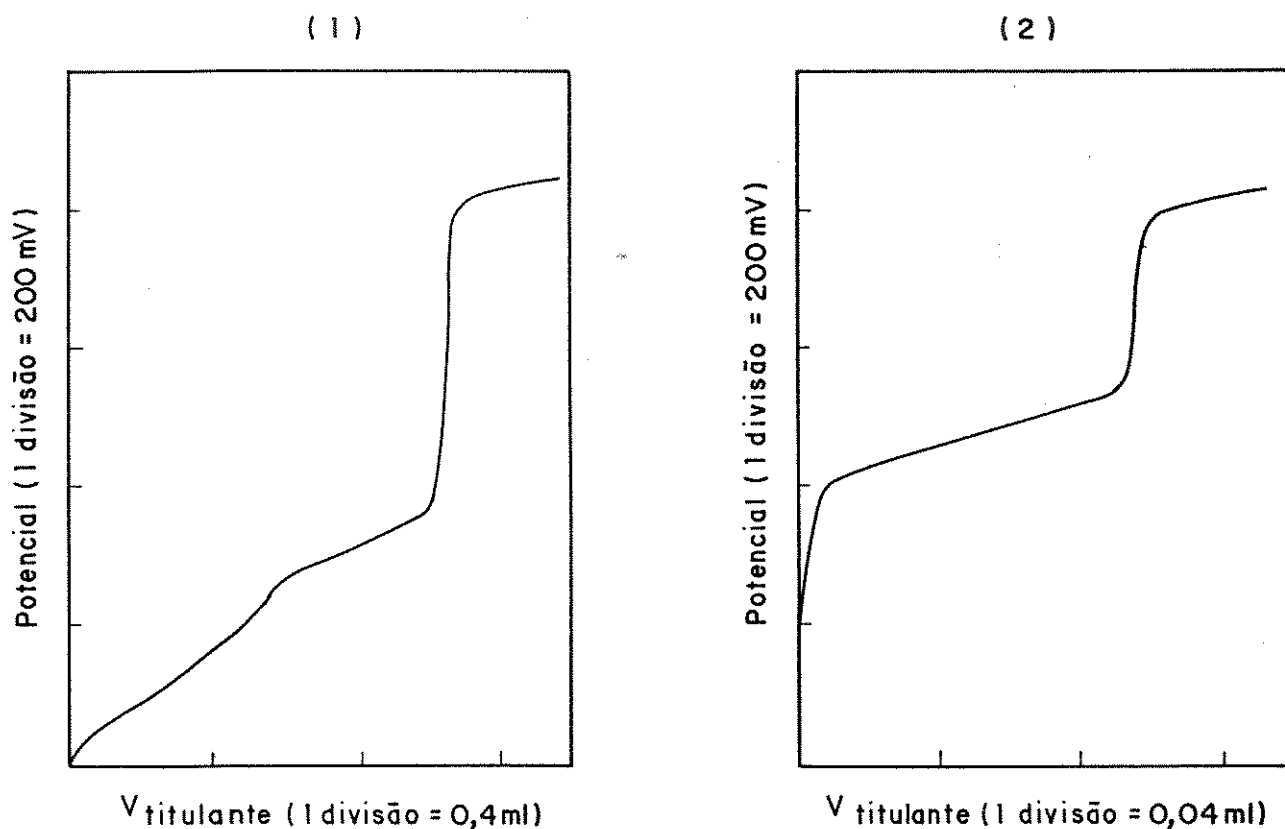


Figura IV.2 - Curvas de titulações potenciométricas de ácido fórmico (1) e 2,6-diterbutil-4-metil-fenol (2) com hidróxido de tetrabutilamônio em iso-propanol¹⁰².

Pode ser notado que o ácido fórmico, (1) da Figura IV.2., sofre homoconjugação enquanto que o mesmo não acontece com o 2,6-diterbutil-4-metil-fenol, (2) da Figura IV.2. Isto é devido ao fato que esta última substância apresenta impedimento estérico, não permitindo a homoconjugação observada no caso do ácido fórmico.

Como pode ser visto, as titulações em meio não aquoso monitoradas potenciometricamente devem ser tratadas com cuidado para garantir a obtenção de resultados coerentes, uma vez que vários parâmetros podem afetar a forma da curva de titulação potenciométrica.

V - EXPERIMENTAL

V.1 - Aparelhagem

- Agitador magnético, Corning, modelo PC 351.
- Bêquer de parede dupla com tampa, de 25 mL.
- Circuito derivador para 1ª derivada construído no laboratório.
- Eletrodo de platina.
- Fio de níquel-cromo.
- Microeletrodo combinado Ag, AgCl/vidro, Metrohm.
- Potenciômetro, Micronal, modelo B375.
- Ponte de Wheatstone, construída no laboratório.
- Registrador, ECB, modelo RB 101, RB 201 e RB 103.
- Seringa de vidro de 10 mL, Yale.
- Sistema injetor de titulante à vazão constante.
- Termistor construído no laboratório.

V.2 - Reagentes

- Acetona, Merck e Art Lab.
- Ácido acetilsalicílico P.A., Polysciences.
- Ácido benzóico P.A., Carlo Erba.

- Ácido p-hidroxibenzóico P.A..
- Ácido salicílico P.A., Ecibra.
- Etanol absoluto, Merck.
- Fenol P.A., grupo química.
- Hidróxido de potássio P.A., Merck.
- Hidróxido de tetranmetilamônio P.A., Fluka.
- Iso-propanol, Merck.
- Peneira molecular 3A°, Merck.

V.3 - Procedimento

V.3.1 - Calibração das seringas

A calibração da seringa foi realizada para conhecer sua vazão e verificar a uniformidade de seu êmbolo. Esta calibração foi feita através da pesagem do volume de água escoada num determinado intervalo de tempo. As seringas de 10,0 mL foram calibradas, em intervalos de 1,0 mL, em seus respectivos sistemas de injeção de titulante.

V.3.2 - Tratamento dos solventes orgânicos

Os solventes, acetona e iso-propanol, foram secos sobre peneira molecular 3A° ativada. Cerca de 100 g de peneira mo

lecular foram ativados por aquecimento à 500 - 600°C durante 4 horas. Em seguida, foram resfriados em dessecador sob vácuo e adicionados no próprio frasco do solvente. Os solventes orgânicos foram utilizados após um período de 24 horas.

V.3.3 - Preparação das soluções padrão

A solução de hidróxido de potássio aproximadamente 0,5 M em iso-propanol foi preparada dissolvendo-se cerca de 3,3 g de hidróxido de potássio em 100 mL de iso-propanol seco, com agitação. Após a dissolução, deixou-se em repouso por 12 horas para precipitação completa de carbonato de potássio. A solução foi transferida para um frasco de polietileno provido de sifão e tubo com cal sodada para evitar a contaminação pelo dióxido de carbono atmosférico. Esta solução foi padronizada contra ácido benzóico, empregando-se etanol como solvente e fenolftaleína como indicador. O resultado obtido foi corrigido com a titulação do branco.

V.3.4 - Titulações

V.3.4.1 - Titulação termométrica catalítica

A aparelhagem utilizada nas titulações termométricas catalíticas é constituída de um béquer de parede dupla com tam-

pa contendo o titulado, sob constante agitação e um termistor usado como sensor de temperatura. A adição de titulante foi efetuada através de uma seringa de vazão constante e acionada por um motor acoplado a um parafuso micrométrico.

As amostras ácidas foram pesadas em balança analítica ($\pm 0,01$ mg), dissolvidas em 10,0 mL de acetona seca e tituladas com soluções padrões de hidróxidos de potássio e tetrametilamônio em iso-propanol seco. As titulações do branco foram realizadas e corrigidos os valores obtidos.

Deste modo, a curva de titulação termométrica, temperatura versus volume de titulante, foi obtida através do conjunto termistor-ponte de Wheatstone-registrador. A Figura V.1 mostra o esquema da aparelhagem utilizada nas titulações termométricas catalíticas.

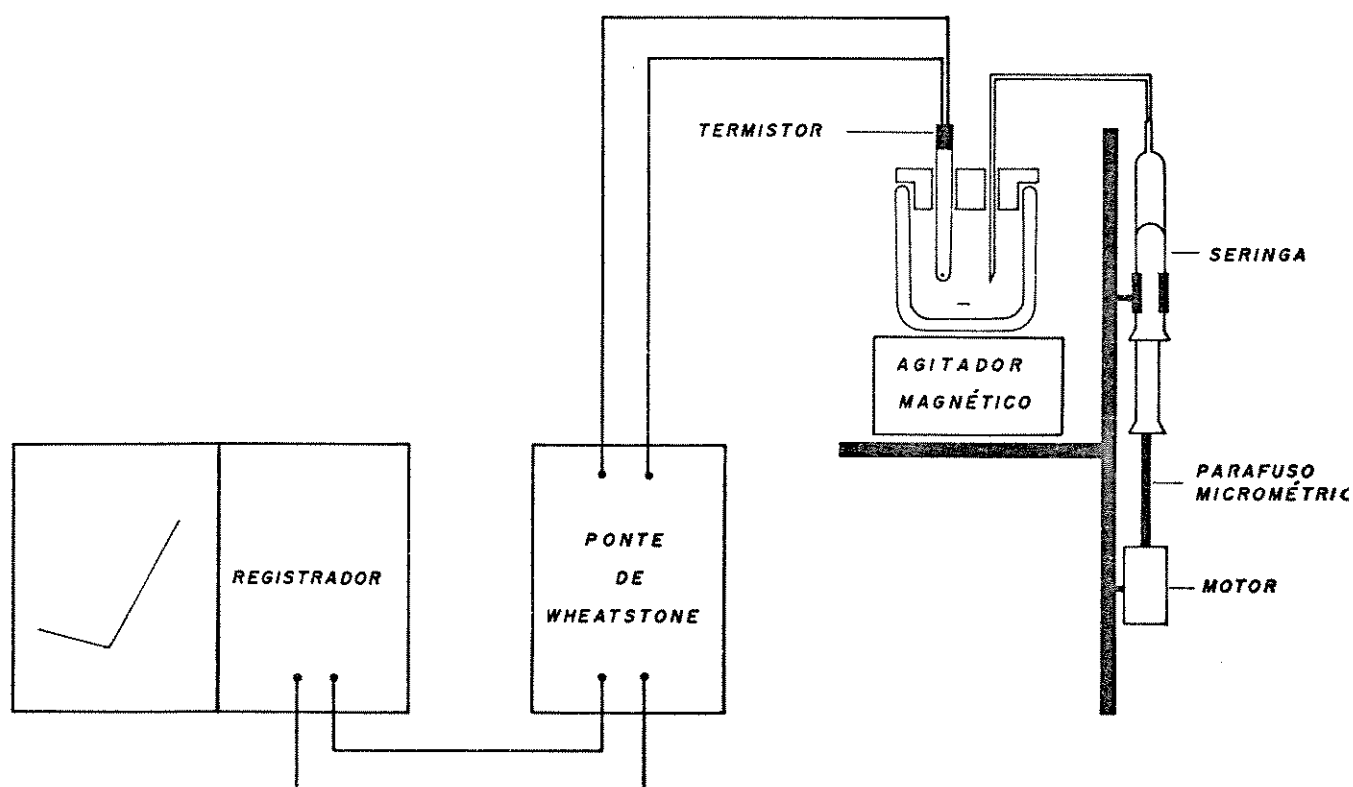


Figura V.1 - Esquema da aparelhagem utilizada em TTC.

Na TTC foram feitos os seguintes estudos:

a) Efeito da concentração do titulante

Os resultados da titulação termométrica catalítica de ácido salicílico com hidróxido de potássio foram avaliados. Este estudo foi realizado na faixa de concentração de hidróxido de potássio de 10^{-2} a 1,0 M. A concentração de ácido salicílico dissolvida em 10,0 mL de acetona foi variada, de modo a se ter aproximadamente o mesmo conteúdo de iso-propanol no ponto final de todas as titulações.

b) Escolha do volume de acetona na TTC do ácido salicílico

Volumes de acetona seca na solução titulada de 5,0; 10,0; 15,0; 20,0; 30,0 e 50,0 mL foram estudados. Para avaliar este comportamento titulou-se ácido salicílico, dissolvido nos volumes acima citados, com hidróxido de potássio 0,01 e 0,50 M.

c) Efeito da presença de água na TTC do ácido salicílico

O efeito da presença de água na forma das curvas titulação termométrica bem como na estequiometria obtida foi estudado. Neste caso, tomou-se 17 mg de ácido salicílico dissolvidos em 10,0 mL de acetona contendo 0,0; 0,2; 0,5 e 1,0% de água, respectivamente. Estas soluções foram tituladas com KOH 0,5 M.

Um estudo semelhante foi efetuado para hidróxido de potássio 0,01 M.

d) Método usado na localização do ponto final

A localização do ponto final na TTC depende da combinação amostra-titulante-solvente e, ainda da forma da curva obtida. Deste modo, foram feitas titulações de 30 mg de ácido benzóico dissolvidos em 10,0 mL de acetona utilizando-se KOH 0,5 M como titulante a fim de determinar a melhor forma de localizar o ponto final destas titulações.

e) Determinação da mistura de ácidos

O efeito da presença de outros ácidos no resultado da titulação de ácido salicílico com hidróxido de potássio 0,01 e 0,5 M foi estudado. Os ácidos utilizados foram: ácido benzóico, ácido p-hidroxibenzóico, ácido acetilsalicílico e fenol.

f) Influência da concentração de ácido benzóico

Na titulação do ácido salicílico na presença de ácido benzóico com hidróxido de potássio 0,5 M foi observado que a estequiometria obtida dependia da concentração de ácido benzóico. Deste modo, fixou-se a concentração de ácido salicílico ($1,25 \times 10^{-2}$ M) e variou-se a concentração de ácido benzóico de 0 a $3,77 \times 10^{-2}$ M, a fim de estudar esta interferência.

g) Emprego do hidróxido de tetrametilamônio como titulante

Estudou-se o efeito da concentração da amostra e da base na estequiometria da titulação de ácido salicílico com hi-

dróxido de tetrametilamônio. As concentrações de hidróxido de tetrametilamônio estudadas foram de 0,01 , 0,5 e 1,0 M.

V.3.4.2. Titulação potenciométrica

O esquema da aparelhagem utilizada nas titulações potenciométricas está mostrada na Figura V.2. O par de eletrodos deste sistema foi formado pelo fio de níquel-cromo imerso no ti tulante usado como eletrodo de referência e eletrodo de platina como eletrodo indicador. O contato elétrico entre os dois ele trodos foi feito através da imersão da ponta do tubo de polieti l eno no titulado.

As amostras de ácidos foram dissolvidas em 10,0 mL de acetona seca e tituladas com solução padrão de hidróxidos de po tássio e tetrametilamônio, ambos em iso-propanol.

A localização do ponto final da titulação foi feita pelos métodos gráfico e da primeira derivada. No método gráfi co, o registro das curvas de titulação potenciométrica, poten cial versus volume de titulante, foi obtido com um registrador acoplado a um potenciômetro. Entretanto, para se localizar o ponto final de forma mais simplificada e precisa utilizou-se o método da primeira derivada. Neste caso, registrou-se a curva de titulação na forma da primeira derivada, $\Delta E/\Delta V$ versus volume de titulante, através do conjunto potenciômetro-circuito deriva do -registrador, como mostrado na Figura V.2.

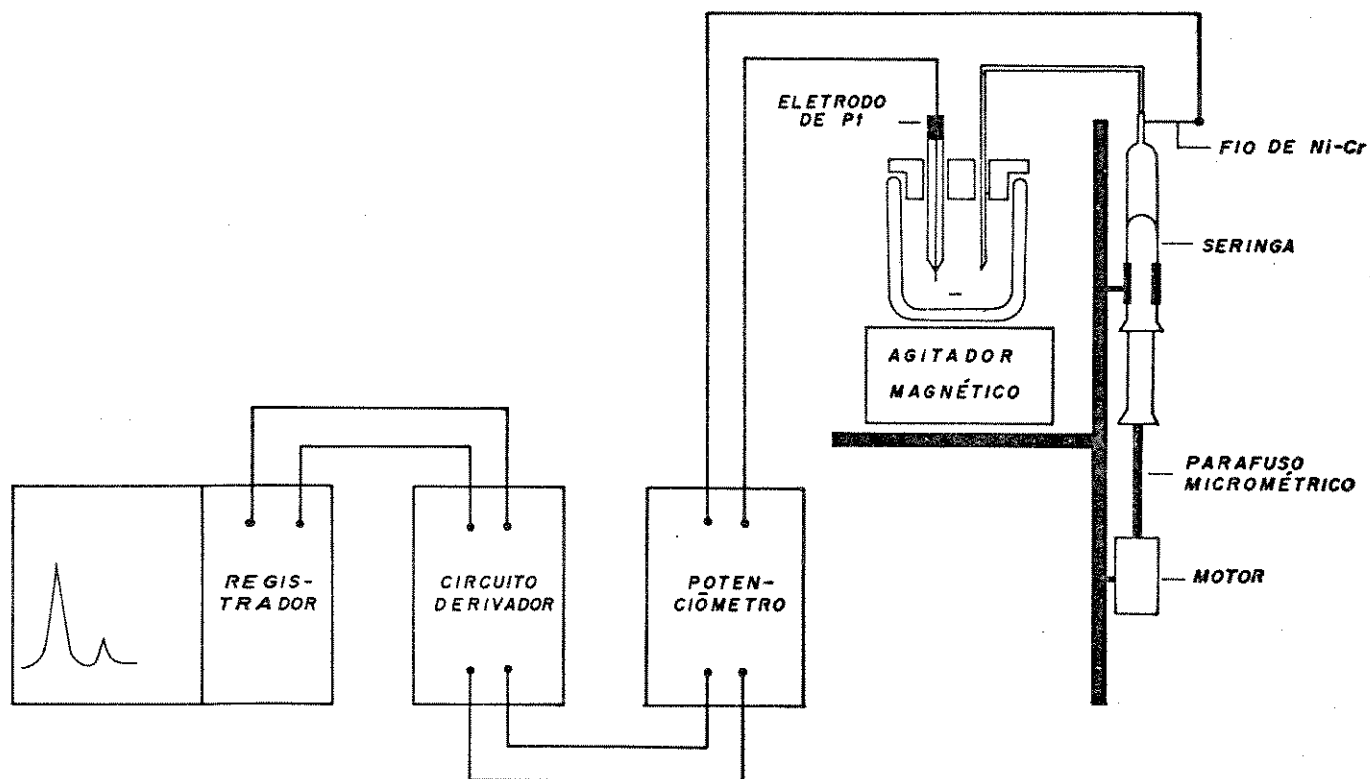


Figura V.2 - Esquema da aparelhagem utilizada nas titulações potenciométricas.

Na titulação potenciométrica foram feitos os seguintes estudos:

a) Efeito da concentração de titulante

A concentração da solução padrão de hidróxido de potássio foi variada de 0,01; 0,5 e 1,0 M, com a finalidade de se observar a forma da curva de titulação potenciométrica e também a estequiometria da reação obtida na titulação do ácido salicílico.

b) Emprego de hidróxido de tetrametilamônio como titulante

Uma solução de Me_4NOH em iso-propanol foi empregada como titulante para verificar a estequiometria da reação obtida na titulação potenciométrica do ácido salicílico. As concentrações de hidróxido de tetrametilamônio foram 0,01 ; 0,5 e 1,0 M.

VI - RESULTADOS E DISCUSSÃO

VI.1 - Calibração das seringas

A calibração da seringa foi efetuada para se conhecer a sua vazão. Durante a calibração tomou-se alíquotas de uma determinada secção da mesma, como mostra a Tabela VI.1.

Esta seringa (número 1) foi mais utilizada nas titulações termométricas catalíticas.

Tabela VI.1 - Volumes de água obtidos na calibração da seringa nº 1. Tempo de escoamento: 465 s.

Escala da seringa	Volumes de água (mL)		
5 → 4	0,998	0,991	1,003
4 → 3	0,999	0,999	0,999
3 → 2	0,998	0,997	0,993
2 → 1	0,999	1,000	0,995

A avaliação dos dados da Tabela VI.1 mostrou que esta seringa apresenta uma vazão média de $0,1287 \pm 0,0002 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$.

A calibração da seringa número 2, mais utilizada nas titulações potenciométricas, foi feita como no caso da seringa

número 1, descrita anteriormente. Os dados obtidos nesta calibração estão apresentados na Tabela VI.2.

Tabela VI.2 - Volumes de água obtidas na calibração da seringa nº 2. Tempo de escoamento: 450 s.

Escala da seringa	Volumes de água (mL)		
5 → 4	1,002	1,001	0,998
4 → 3	0,999	1,000	1,001
3 → 2	0,995	0,998	1,005
2 → 1	0,996	0,998	1,001

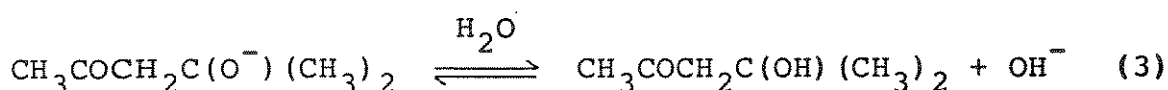
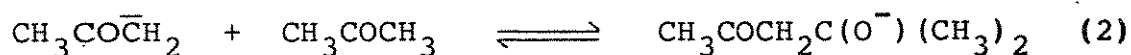
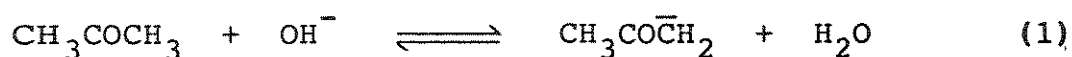
A análise dos resultados da Tabela VI.2 mostrou que a vazão média da seringa número 2 é $0,1333 \pm 0,0001 \text{ mL.min}^{-1}$.

VI.2.- Utilização da Acetona como Indicador de Ponto Final na Determinação de Ácidos por Titulação Termométrica Catalítica

Na titulação termométrica de ácidos, a acetona é utilizada como solvente da amostra e indicador termométrico. Neste caso, um rápido aumento de temperatura caracteriza o ponto final da titulação. Esta elevação de temperatura ocorre devido a

reação de dimerização da acetona catalisada pelo excesso de titulante levando à formação do 4 hidroxí,4-metil-pentanona-2.

Segundo o mecanismo proposto para essa reação, a mesma ocorre em três etapas ^{16, 104, 105} :



Segundo Sykes ¹⁰⁶ , a etapa lenta desta reação é a etapa (2).

VI.3 - Localização do Ponto Final em TTC

Para uma variedade de combinações de amostra, solvente e titulante, vários autores sugeriram maneiras diferentes de se localizar o ponto final em titulação termométrica catalítica ^{14, 15, 50, 62, 103} . Alguns autores empregaram o início do aquecimento (ponto 1 da Figura VI.1) como ponto final da titulação, considerando que a reação indicativa se inicia com um pequeno excesso de titulante. Este método tem sido mais utilizado na titulação de bases. Outros tomaram o ponto de intersecção das tangentes traçadas nos dois ramos da curva de titulação (ponto 2 da Figura VI.1). Neste caso, admite-se que as reações indicativa e determinativa ocorrem simultaneamente no ponto fi-

nal da titulação. Um outro método consiste em tomar como ponto final da titulação, o ponto em que a tangente traçada no ramo vertical da curva deixa de coincidir com a mesma (ponto 3 da Figura VI.1). Este método tem sido mais utilizado na localização do ponto final da titulação de ácidos.

Portanto, os métodos utilizados na localização do ponto final em TTC dependem da amostra, do solvente, do titulante e, conseqüentemente, da forma da curva obtida. Com a finalidade de se determinar a melhor forma de localizar o ponto final da TTC de ácidos em acetona, titulou-se ácido benzóico com hidróxi-do de potássio, cuja curva de titulação é mostrada na Figura VI.1. Os resultados obtidos nesta titulação estão apresentados na Tabela VI.3.

Tabela VI.3 - Número de grupos ácidos^a titulados por mol de ácido benzóico com KOH 0,4932 M em função da localização do ponto final da titulação.

Método	Grupos ácidos $\pm$ estimativa do desvio padrão ^b
Início do aquecimento	0,99 $\pm$ 0,02
Intersecção das tangentes	1,01 $\pm$ 0,02
Tangente ao ramo vertical	1,05 $\pm$ 0,02

$$(a) \frac{\text{nº de grupos ácidos}}{\text{mol de ácido benzóico}} = \frac{\text{nº de moles de hidróxido de potássio gasto}}{\text{nº de moles de ácido benzóico adicionado}}$$

(b) média de 5 determinações.

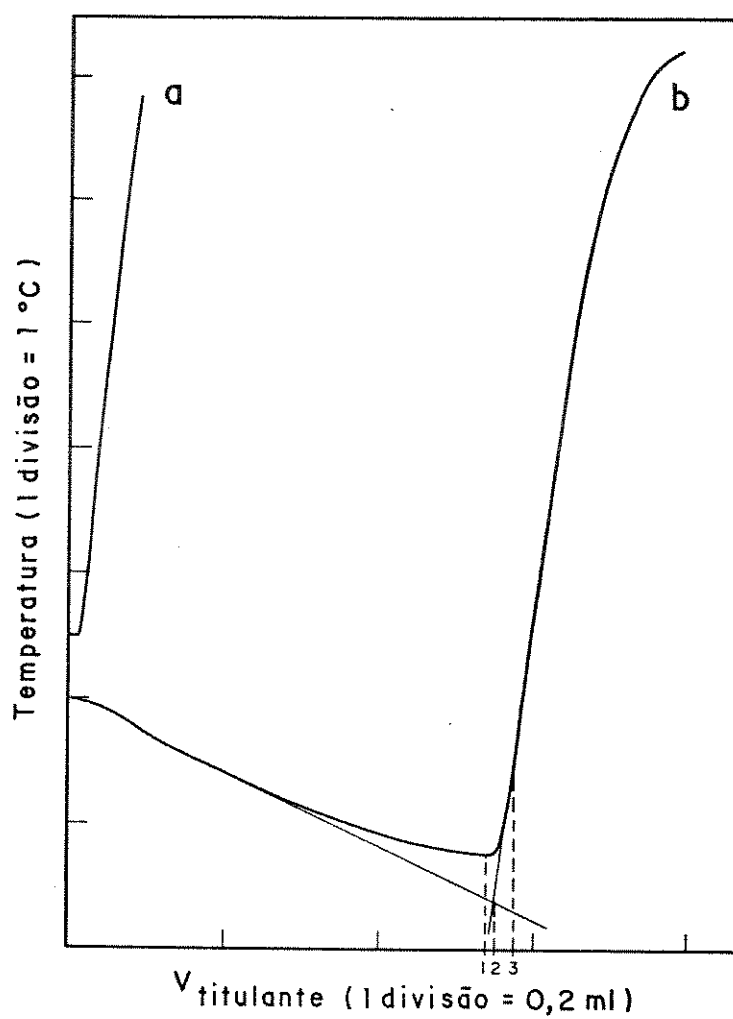


Figura VI.1 - Localização do ponto final em TTC.

a. branco: 10,0 mL de acetona

b. 30,70 mg de ácido benzóico

titulante: KOH 0,4932 M.

Comparando-se estes resultados, verifica-se que, neste caso, os métodos não diferem significativamente entre si. Desta forma, neste trabalho, utilizou-se o ponto de intersecção das tangentes traçadas nos dois ramos da curva de titulação termométrica (método 2). Os resultados obtidos estão de acordo com aqueles obtidos por Vaughan e Swithenbank¹⁶, que utilizaram o mesmo método para determinação do ponto final de titulação.

VI.4 - Escolha do Volume da Acetona na TTC do Ácido Salicílico

Um outro parâmetro estudado foi o volume de acetona para uma dada massa de ácido salicílico, a fim de verificar sua influência na estequiometria e forma da curva de titulação termométrica. Sendo assim, titulou-se 0,35 e 17,26 mg de ácido salicílico dissolvidos em 5,0; 10,0; 15,0; 20,0; 30,0 e 50,0 mL de acetona com hidróxido de potássio 0,0100 e 0,5002 M como titulantes, respectivamente. Os resultados estão apresentados na Tabela VI.4.

Tabela VI.4 - Influência do volume de acetona na titulação de ácido salicílico com hidróxido de potássio 0,0100 e 0,5002 mol/L.

Volume de acetona (mL)	nº de moles de KOH gasto*		Relação molar $n_{\text{KOH}}/n_{\text{HSal}}$ **	
	KOH 0,0100 M	KOH 0,5002 M	KOH 0,0100 M	KOH 0,5002 M
5,0	$3,16 \times 10^{-6}$	$2,51 \times 10^{-4}$	$1,25 \pm 0,07$	$2,01 \pm 0,05$
10,0	$2,56 \times 10^{-6}$	$2,51 \times 10^{-4}$	$1,01 \pm 0,02$	$2,01 \pm 0,02$
15,0	$2,45 \times 10^{-6}$	$2,51 \times 10^{-4}$	$0,97 \pm 0,02$	$2,01 \pm 0,02$
20,0	$2,25 \times 10^{-6}$	$2,42 \times 10^{-4}$	$0,89 \pm 0,05$	$1,94 \pm 0,01$
30,0	-	$2,22 \times 10^{-4}$	-	$1,78 \pm 0,02$
50,0	-	$2,13 \times 10^{-4}$	-	$1,70 \pm 0,01$

(*) Média de 3 determinações $\pm$ estimativa do desvio padrão

(**) Número de moles de ácido salicílico (HSal) presente: $2,53 \times 10^{-6}$ moles para

KOH 0,0100 M e $1,25 \times 10^{-4}$ moles para KOH 0,5002 M.

De acordo com os dados da Tabela VI.4 a estequiometria obtida varia em função do volume de acetona para uma dada massa de ácido salicílico e, portanto, com a concentração de ácido salicílico. Mais adiante iremos discutir as variações simultâneas das concentrações do titulante e do titulado, de modo mais sistemático. As determinações envolvidas neste trabalho foram realizadas dissolvendo-se as amostras em 10,0 mL de acetona seca.

VI.5 - Efeito da Presença de Água na TTC do Ácido Salicílico

Sendo a acetona bastante higroscópica, verificou-se inicialmente a influência da presença de água na forma da curva e no resultado da titulação. Na realidade, Vaughan e Swithenbank¹⁶ já haviam estudado o efeito do teor de água na acetona na titulação de ácido benzóico com KOH 1,0 M em iso-propanol. Entretanto, é de nosso interesse conhecer o efeito do conteúdo de água na acetona no caso específico da titulação do ácido salicílico.

Um estudo deste efeito sobre a curva de TTC do ácido salicílico com hidróxido de potássio é apresentada na Figura VI.2.

A Figura VI.2 mostra que na TTC de ácido salicílico em acetona, contendo até 0,5% de água, com hidróxido de potássio 0,5009 M como titulante, a forma da curva não é afetada significativamente. Abaixo de 0,5% de água, a estequiometria da

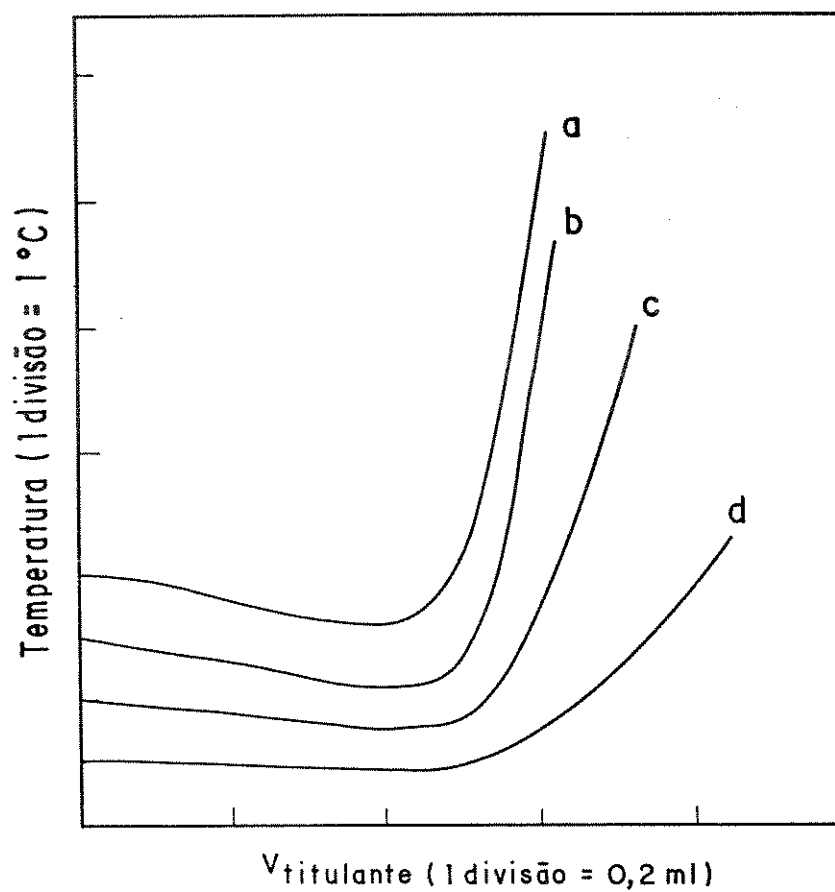


Figura VI.2 - Efeito da presença de água na curva de titulação termométrica de 17,27 mg de ácido salicílico em acetona com 0,0% (a); 0,2% (b); 0,5% (c) e 1,0% (d) de água titulado com KOH 0,5009 M.

reação é cerca de dois, isto é, ambos os grupos ácidos são titulados. No entanto, para teores de água maiores que 1,0% na acetona, a nitidez da inflexão do ponto final é reduzida. Pode ser visto na Figura VI.2 que à medida que se aumenta o teor de água, as curvas de titulação vão se tornando cada vez mais desfavoráveis para localização do ponto final da titulação.

No nosso trabalho, optou-se pela utilização de acetona previamente seca, como descrita no item V.3.2. Entretanto, mesmo que a água esteja presente ao nível de 0,5%, a forma da curva e a estequiometria da reação não devem ser afetados.

VI.6 - Determinação de Outros Ácidos e da Mistura de Alguns Ácidos por TTC

Na Tabela VI.5. estão apresentados alguns resultados preliminares da titulação do ácido salicílico e ácido p-hidroxibenzóico na ausência e na presença de ácido benzóico. É mostrado também o resultado da titulação do ácido salicílico na presença do ácido acetilsalicílico.

Pelos dados da Tabela VI.5, nota-se que, no caso do ácido p-hidroxibenzóico, cerca de dois grupos são titulados com KOH 0,01 ou 0,5 M, na ausência e na presença de ácido benzóico. Isto mostra que os resultados da titulação deste ácido não são afetados pela presença do ácido benzóico.

Por outro lado, na titulação do ácido salicílico com KOH 0,01 M apenas um grupo é titulado na presença ou na ausência do ácido benzóico. Desta maneira, a presença de ácido ben-

Tabela VI.5 - Influência da presença dos ácidos benzóico e acetilsalicílico sobre o número de grupos ácidos titulados por mol de ácidos salicílico ou p-hidroxibenzoico.

Concentração de KOH (M)	Nº de moles de ácido adicionado		Nº total de moles		Grupos ácidos titulados por mol de HSal ou p-OHBz
	HSal ou p-OHBz A	HBz ou AAS I	Adicionado A + I	Encontrado B	
0,5009	$1,25 \times 10^{-4}$ (HSal)	-	$1,25 \times 10^{-4}$	$2,47 \times 10^{-4}$	$1,98 \pm 0,02$
0,5000	$1,25 \times 10^{-4}$ (HSal)	$2,51 \times 10^{-4}$ (HBz)	$3,76 \times 10^{-4}$	$4,16 \times 10^{-4}$	$1,32 \pm 0,03$
0,5009	$1,25 \times 10^{-4}$ (HSal)	$2,50 \times 10^{-4}$ (AAS)	$3,75 \times 10^{-4}$	$3,90 \times 10^{-4}$	$1,12 \pm 0,04$
0,5000	$1,25 \times 10^{-4}$ (p-OHBz)	-	$1,25 \times 10^{-4}$	$2,58 \times 10^{-4}$	$2,06 \pm 0,01$
0,5110	$1,25 \times 10^{-4}$ (p-OHBz)	$2,52 \times 10^{-4}$ (HBz)	$3,77 \times 10^{-4}$	$5,12 \times 10^{-4}$	$2,08 \pm 0,01$
0,0100	$2,53 \times 10^{-6}$ (HSal)	-	$2,53 \times 10^{-6}$	$2,58 \times 10^{-6}$	$1,02 \pm 0,01$
0,0100	$2,53 \times 10^{-6}$ (HSal)	$5,00 \times 10^{-6}$ (AAS)	$7,53 \times 10^{-6}$	$7,86 \times 10^{-6}$	$1,13 \pm 0,02$
0,0100	$2,53 \times 10^{-6}$ (p-OHBz)	$5,08 \times 10^{-6}$ (HBz)	$7,61 \times 10^{-6}$	$10,05 \times 10^{-6}$	$1,96 \pm 0,01$
0,0100	$2,53 \times 10^{-6}$ (HSal)	$5,00 \times 10^{-6}$ (HBz)	$7,53 \times 10^{-6}$	$7,79 \times 10^{-6}$	$1,10 \pm 0,02$

A = HSal: ácido salicílico; p-OHBz: ácido p-hidroxibenzoico

I = HBz: ácido benzóico; AAS: ácido acetilsalicílico

zôico não afeta a titulação do grupo carboxílico do ácido salicílico. Entretanto, na titulação de ácido salicílico com KOH 0,5 M, a presença dos ácidos benzóico e acetilsalicílico afetam os resultados da titulação. Neste caso, a presença de ácido benzóico e ácido acetilsalicílico afeta o resultado da titulação do grupo fenólico do ácido salicílico.

Levando em conta este efeito foi realizado um estudo mais sistemático sobre o efeito da presença de ácido benzóico na titulação do ácido salicílico. Para verificar esta influência, fixou-se a concentração de ácido salicílico em $1,25 \times 10^{-2}$ M e variou-se a concentração de ácido benzóico de 0 ; $3,01 \times 10^{-3}$; $6,03 \times 10^{-3}$; $1,21 \times 10^{-2}$; $1,51 \times 10^{-2}$; $1,81 \times 10^{-2}$; $2,51 \times 10^{-2}$ e $3,77 \times 10^{-2}$ M. Os resultados obtidos são apresentados na Figura VI.3.

Pode ser notado pela Figura VI.3 que a estequiometria da reação do ácido salicílico decai à medida que aumenta a concentração do ácido benzóico, o que mostra sua interferência.

O fato da estequiometria da reação do ácido salicílico depender da concentração do ácido benzóico pode ser devido à associação entre esses ácidos por pontes de hidrogênio. Esta associação é denominada de heteroconjugação^{107, 108}. Neste caso, admite-se que o íon benzoato se liga ao ácido salicílico parcialmente neutralizado por ponte de hidrogênio intermolecular, dificultando a neutralização do grupo fenólico.

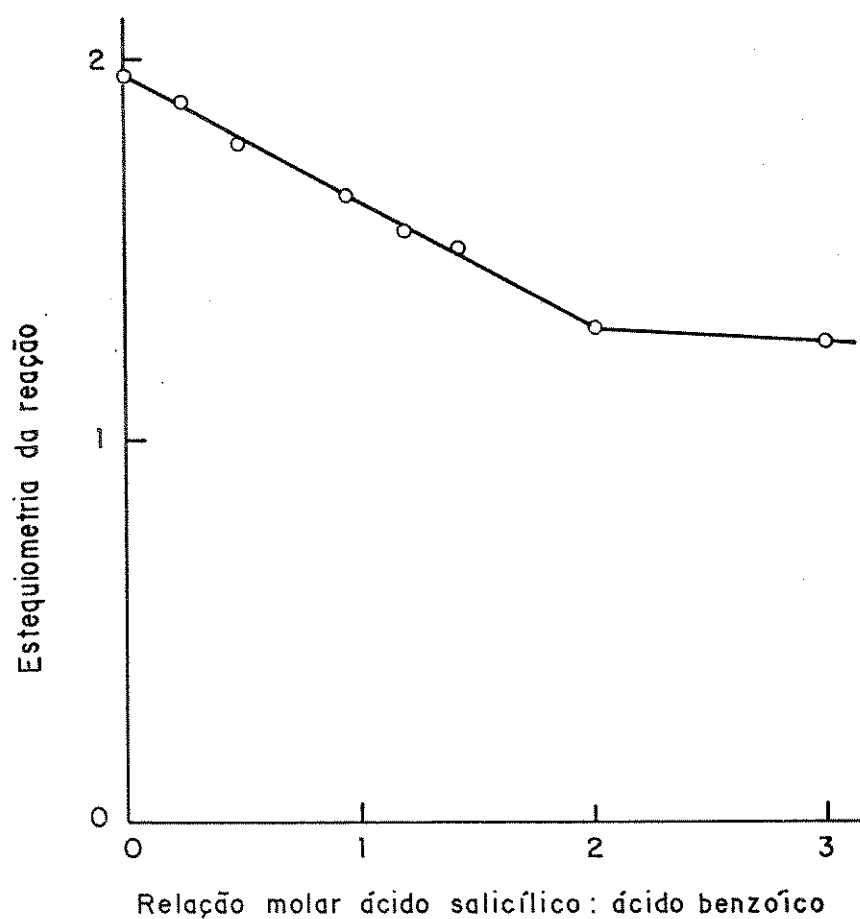


Figura VI.3 - Estequiometria de reação da TTC de ácido salicílico com KOH 0,5000 M na presença de ácido benzóico.
Massa de ácido salicílico: 17,26 mg
Volume de acetona: 10 mL.

VI.7 - Efeito da Concentração dos Titulantes

Como já foi mencionado na parte introdutória, o objetivo mais importante deste trabalho consiste no estudo do efeito da concentração dos reagentes nos resultados da titulação termométrica catalítica do ácido salicílico em acetona. Este estudo envolve o uso dos titulantes hidróxido de potássio e hidróxido de tetrametilamônio.

No caso do hidróxido de potássio variou-se a concentração do titulante de 0,01 a 1,00 M. A concentração do ácido salicílico presente, em todos os casos, corresponde a $\frac{1}{40}$ da concentração de titulante. Mantendo-se constante esta relação, mantém-se aproximadamente constante o volume de titulante gasto e, portanto, o teor de iso-propanol no ponto final da titulação. Nas nossas titulações, o teor de iso-propanol variou de 2,5 a 5,0% (v/v).

Os resultados obtidos na determinação do ácido salicílico em acetona com hidróxido de potássio em iso-propanol por titulação termométrica catalítica estão apresentados na Tabela VI.6.

Pelos dados da Tabela VI.6 pode-se concluir que a estequiometria obtida no ponto final da titulação aumenta com o aumento da concentração do titulante e do titulado. Uma estequiometria próxima de dois pode ser obtida na faixa de concentração de 0,5 a 1,0 M de hidróxido de potássio, enquanto que, para concentrações inferiores a 0,5 M, a estequiometria se aproxima mais de um. Pode-se concluir que a estequiometria obtida

Tabela VI.6 - Número de grupos ácidos por mol de ácido salicílico titulados com hidróxido de potássio por TTC em função da concentração do titulante.

Concentração de KOH (M)	Nº de moles de ácido salicílico		Grupos ácidos titulados/ mol de ácido salicílico
	Adicionado	Encontrado	
0,0100	$2,53 \times 10^{-6}$	$2,54 \times 10^{-6}$	$1,00 \pm 0,01$
0,0200	$5,00 \times 10^{-6}$	$5,41 \times 10^{-6}$	$1,08 \pm 0,05$
0,0498	$1,25 \times 10^{-5}$	$1,60 \times 10^{-5}$	$1,28 \pm 0,07$
0,0996	$2,50 \times 10^{-5}$	$3,50 \times 10^{-5}$	$1,40 \pm 0,02$
0,1992	$5,00 \times 10^{-5}$	$8,06 \times 10^{-5}$	$1,61 \pm 0,05$
0,4980	$1,26 \times 10^{-4}$	$2,50 \times 10^{-4}$	$1,98 \pm 0,03$
0,6923	$1,75 \times 10^{-4}$	$3,45 \times 10^{-4}$	$1,97 \pm 0,05$
0,9890	$2,50 \times 10^{-4}$	$5,00 \times 10^{-4}$	$2,00 \pm 0,02$

na titulação do ácido salicílico em acetona com hidróxido de potássio é dependente das concentrações de titulante e titulado.

Em seguida, foi feito o estudo do efeito das concentrações do titulante e titulado na titulação do ácido salicílico com hidróxido de tetrametilamônio.

Os dados obtidos estão apresentados na Tabela VI.7.

Pode-se concluir que, quando o hidróxido de tetrametilamônio é utilizado como titulante, a estequiometria obtida é independente das concentrações de titulante e titulado. Na faixa de concentração estudada, somente o grupo carboxílico do ácido salicílico é titulado. A Figura VI.4 mostra as curvas de titulação termométrica para os dois titulantes.

É importante lembrar que, no caso do hidróxido de tetrametilamônio, não se observa a formação de precipitado durante a titulação. O mesmo pode ser dito para o hidróxido de potássio em concentrações abaixo de 0,1 M. Entretanto, acima desta concentração, começa-se a observar a formação de precipitado branco do salicilato de potássio.

Este fato nos levou a formular a hipótese de que os resultados obtidos poderiam ser explicados em termos de equilíbrio químico. Assim, o fato de se titular apenas o grupo carboxílico quando o titulante é hidróxido de tetrametilamônio ou soluções diluídas de hidróxido de potássio se deve a baixa constante de dissociação do grupo fenólico. Logo, a concentração de íons hidróxido necessária para catalisar a reação da dimerização da acetona é atingida antes do segundo ponto de equivalência da titulação.

Por outro lado, para soluções mais concentradas do hi

Tabela VI.7 - Número de grupos ácidos por mol de ácido salicílico titulados com Me_4NOH por TTC em função da concentração de titulante.

Concentração de Me_4NOH (M)	Nº de moles de ácido salicílico		Grupos ácidos titulados/ mol de ácido salicílico ^a
	Adicionado	Encontrado	
0,0111	$2,46 \times 10^{-6}$	$2,39 \times 10^{-6}$	$0,97 \pm 0,05$
0,1111	$2,51 \times 10^{-5}$	$2,45 \times 10^{-5}$	$0,98 \pm 0,03$
0,4545	$1,25 \times 10^{-4}$	$1,23 \times 10^{-4}$	$0,98 \pm 0,01$
0,8521	$2,50 \times 10^{-4}$	$2,51 \times 10^{-4}$	$1,00 \pm 0,02$

(a) Média de 4 determinações $\pm$ estimativa do desvio padrão.

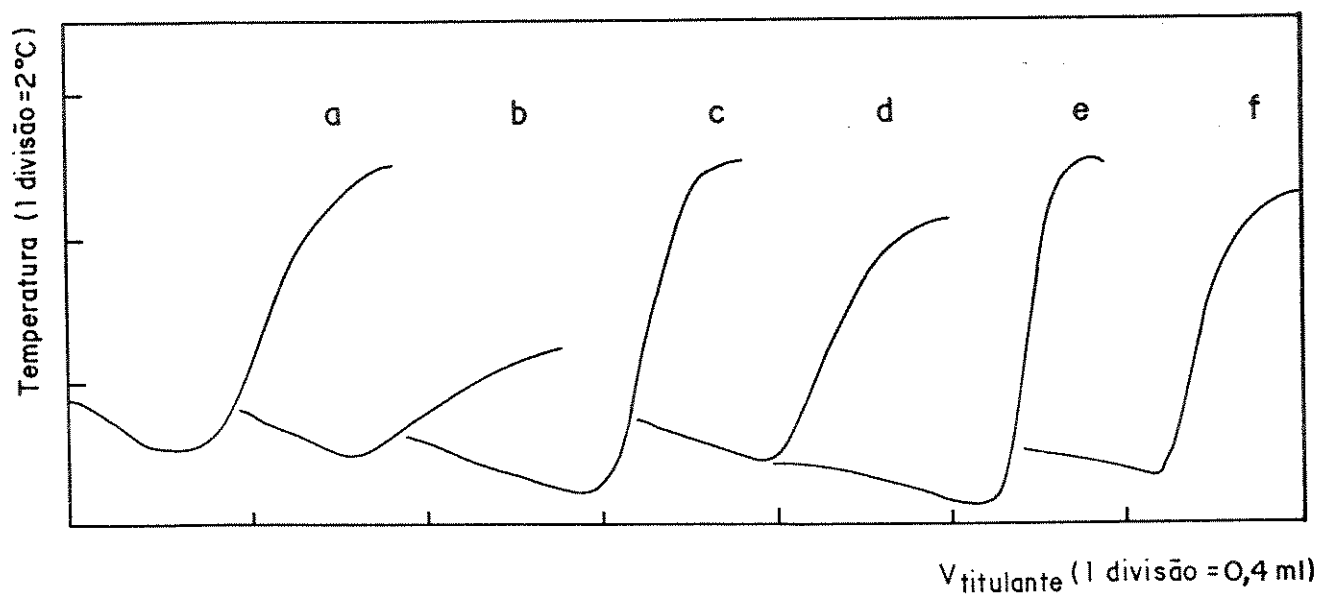


Figura VI.4 - Curvas de titulação termométrica catalítica do ácido salicílico.

Titulante: a) KOH 0,1429 M

b) Me_4NOH 0,1111 M

c) KOH 0,5241 M

d) Me_4NOH 0,4545 M

e) KOH 0,9529 M

f) Me_4NOH 0,8521 M

dróxido de potássio, a precipitação do salicilato de potássio desloca o equilíbrio no sentido da neutralização do grupo fenólico. Desta maneira, uma fração maior do grupo fenólico seria neutralizada antes de se atingir uma concentração de íons hidróxido suficiente para se iniciar a reação indicativa do ponto final da titulação.

Para se verificar esta hipótese procurou-se estudar o efeito da concentração dos titulantes na titulação do ácido salicílico em acetona por titulação potenciométrica, cujos resultados descreveremos a seguir.

As curvas de titulação potenciométrica do ácido salicílico em acetona com os titulantes KOH e Me_4NOH em iso-propanol são mostradas na Figura VI.5. Neste caso também foi registrada a primeira derivada das curvas de titulação. Como na titulação termométrica estudou-se o efeito da concentração dos reagentes.

Como pode ser visto na Figura VI.5 quando o titulante é hidróxido de tetrametilamônio observa-se apenas uma inflexão na curva, independente da concentração dos reagentes. Na Tabela VI.8 são mostrados os dados obtidos nas titulações do ácido salicílico com hidróxido de tetrametilamônio e na Tabela VI.9 aqueles obtidos com hidróxido de potássio.

Para solução 0,1 M de hidróxido de potássio observa-se apenas uma inflexão correspondente a titulação do grupo carboxílico do ácido salicílico. Por outro lado, à medida que se aumenta a concentração de KOH começa-se a observar o aparecimento da segunda inflexão da curva, correspondente à titulação do grupo fenólico do ácido salicílico.

Isto confirma o efeito do equilíbrio envolvido nestas titulações. Para o hidróxido de tetrametilamônio e soluções di-

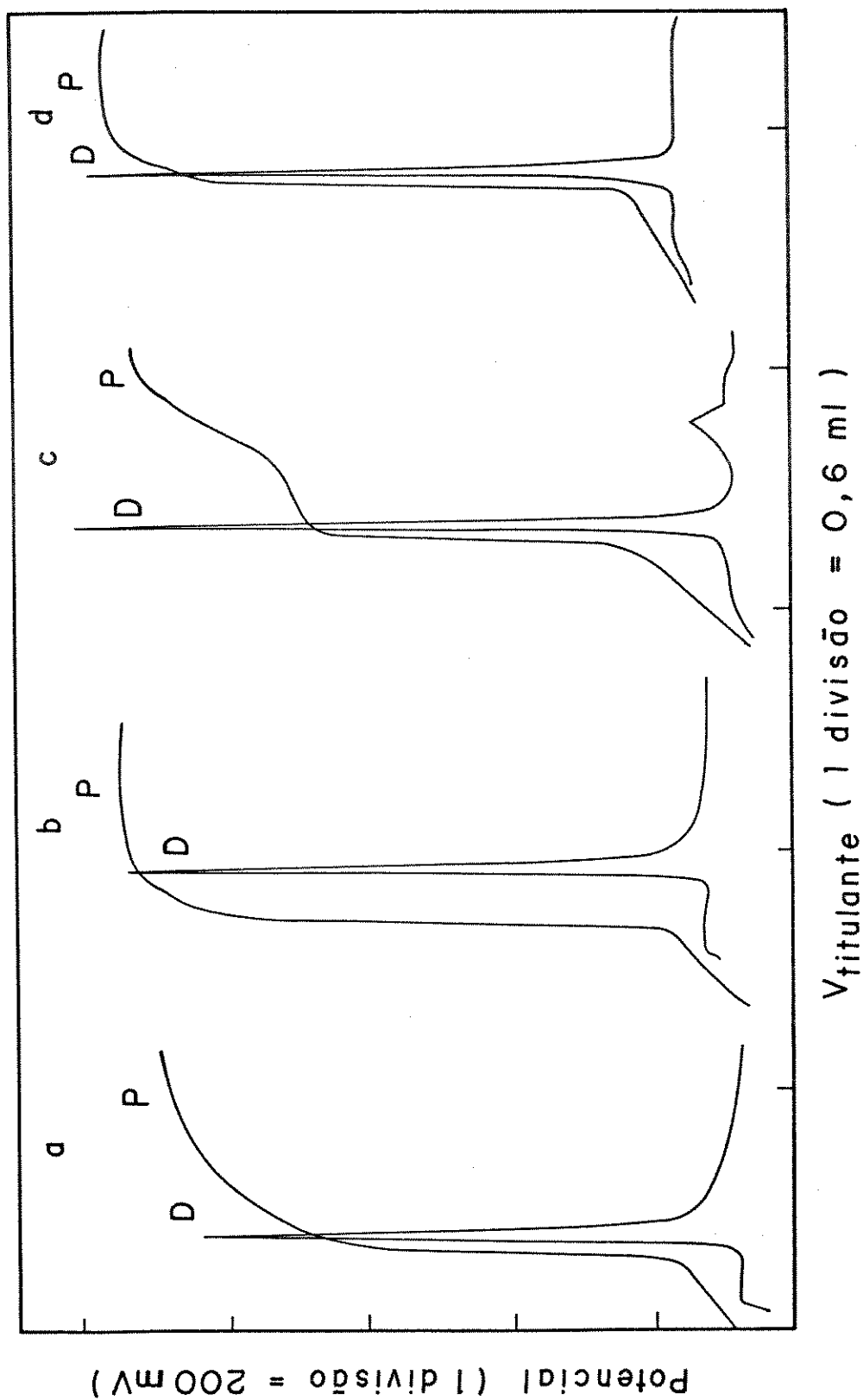


Figura VI.5 - Curvas de titulação potenciométrica do ácido salicílico. Concentração de ácido salicílico = $\frac{1}{40}$ da concentração de titulante; a) KOH 0,1429 M; b) Me_4NOH 0,1111 M; c) KOH 0,9529 M; d) Me_4NOH 0,8521 M. P = Curva de titulação potenciométrica. D = Primeira derivada da curva de titulação potenciométrica.

Tabela VI.8 - Número de grupos ácidos por mol de ácido salicílico titulados com hidróxido de tetrametilamônio por TTC, TP e primeira derivada.

Concentração de Me ₄ NOH (M)	Grupos ácidos titulados/mol de ácido salicílico ^a		
	TTC	TP	1ª derivada
0,0111	0,97 ± 0,05	0,99 ± 0,03	0,99 ± 0,02
0,1111	0,98 ± 0,03	0,98 ± 0,01	1,00 ± 0,01
0,4545	0,98 ± 0,01	0,97 ± 0,01	1,00 ± 0,01
0,8521	1,00 ± 0,02	1,00 ± 0,02	1,00 ± 0,02

(a) Média de 4 determinações ± estimativa do desvio padrão.

Tabela VI.9 - Número de grupos ácidos por mol de ácido salicílico titulados com hidróxido de potássio por TTC, TP e primeira derivada.

Concentração de KOH (M)	Grupos ácidos titulados/mol de ácido salicílico ^a		
	TTC	TP	1ª derivada
0,0143	1,11 ± 0,02	1,06 ± 0,03	1,09 ± 0,05
0,1429	1,61 ± 0,01	1,08 ± 0,01	1,08 ± 0,01
0,5241	1,95 ± 0,02	1,96 ± 0,01	1,96 ± 0,01
0,9529	1,95 ± 0,01	1,96 ± 0,03	1,96 ± 0,04

(a) Média de 4 determinações ± estimativa do desvio padrão.

luídas de hidróxido de potássio não é possível observar a inflexão da curva correspondente à titulação do segundo grupo ácido. Isto se deve ao baixo valor da constante de dissociação do grupo fenólico. Entretanto, à medida que se aumenta a concentração de hidróxido de potássio a precipitação do salicilato de potássio desloca o equilíbrio de neutralização do grupo fenólico e, começa a se observar a inflexão correspondente à titulação deste grupo.

Tudo isto mostra que, no caso da titulação termométrica catalítica do ácido salicílico em acetona, efeitos de equilíbrio são importantes. Este tipo de consideração difere dos estudos feitos até agora, onde apenas os efeitos cinéticos são utilizados.

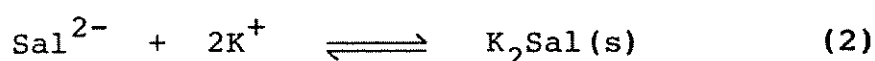
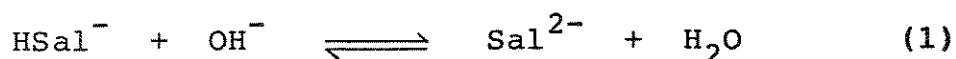
VII - CONCLUSÃO

O objetivo central deste trabalho consistiu em estudar os efeitos da variação da concentração dos titulantes, hidróxido de potássio e hidróxido de tetrametilamônio, na determinação de ácido salicílico em acetona por titulação termométrica catalítica. Quando se utiliza hidróxido de potássio como titulante é observado que a estequiometria obtida no ponto final depende das concentrações dos reagentes. Para concentrações de KOH abaixo de 0,5 M somente um grupo ácido é titulado e para concentrações acima de 0,5 M é obtida uma estequiometria próxima de dois. Entretanto, quando o titulante é o hidróxido de tetrametilamônio, a estequiometria da reação mostra ser independente da concentração dos reagentes na faixa de 0,01 a 1,00 M de Me_4NOH , onde somente um grupo ácido é titulado.

Os resultados obtidos por TTC do ácido salicílico com hidróxido de tetrametilamônio são explicados considerando-se que a segunda constante de dissociação do ácido salicílico é muito baixa. Assim, a concentração de íons hidróxido necessária para iniciar a reação catalisada é atingida antes do segundo ponto de equivalência. De fato, a segunda constante de dissociação do ácido salicílico também não é suficientemente grande para produzir a segunda inflexão na curva de titulação potenciométrica. Esta segunda inflexão, correspondente a titulação do grupo fenólico do ácido salicílico, é observada com soluções mais concentradas de hidróxido de potássio.

Estes fatos podem ser entendidos se considerarmos que,

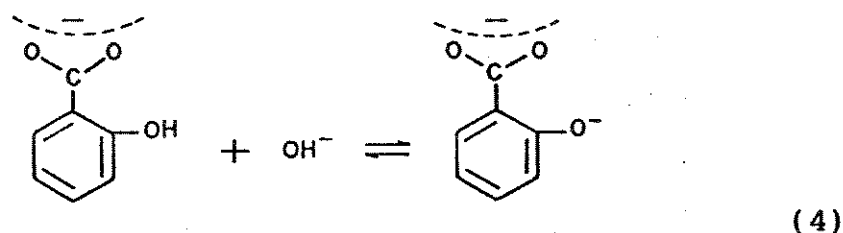
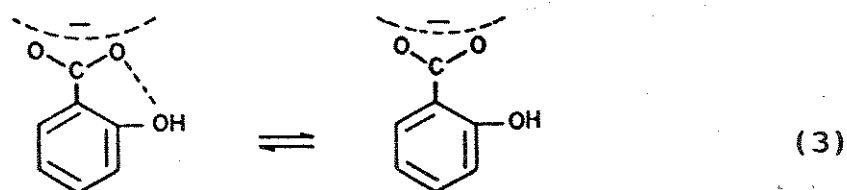
quando o hidróxido de potássio (acima de 0,10 M) é utilizado como titulante, além da reação de neutralização do grupo fenólico, ocorre também a precipitação do salicilato de potássio, como mostram as equações (1) e (2).



A precipitação do salicilato de potássio desloca o equilíbrio, representado pela equação (1), para a direita. Portanto, se o titulante hidróxido de potássio é utilizado, a reação (1) ocorrerá em uma maior extensão antes da concentração de íons hidróxido alcançar o valor necessário para iniciar a reação catalisada.

Porém, na TTC é necessário considerar também a competição entre as reações determinativa e indicativa¹⁵. Estas implicações são particularmente importantes na titulação de ácidos ligados por ponte de hidrogênio, como no caso do segundo grupo ácido do ácido salicílico. Nestes casos, a velocidade da reação de neutralização não é controlada por difusão como no caso de ácidos normais¹⁸.

De acordo com Hibbert e Spiers¹⁹, a remoção do segundo próton de salicilatos substituídos envolve dois passos: abertura da ponte de hidrogênio e a transferência de próton. No caso do ácido salicílico, estes dois passos são representados pelas equações (3) e (4).



Estes autores mostraram em seus estudos em DMSO : H₂O que para concentrações de íons hidróxido acima de 0,02 M a abertura da ponte de hidrogênio é o passo limitante da velocidade e, abaixo deste valor a transferência de próton passa a ser a etapa determinante. Na faixa de concentração de íons hidróxido, abaixo do referido valor, a velocidade da reação aumenta linearmente com o aumento da concentração de íons hidróxido. Acima deste valor, a velocidade da reação varia em uma extensão menor e tende a ser independente da concentração de íons hidróxido.

Na aplicação deste mecanismo, aos nossos resultados é admitido que, no caso do titulante hidróxido de potássio, a concentração de íons hidróxido está na faixa onde a transferência de próton é o passo limitante da velocidade. Esta suposição é razoável desde que, neste meio, hidróxido de potássio está presente, principalmente, como pares iônicos^{14, 15}. Assim, é suposto que a velocidade da reação de neutralização aumenta

em uma extensão maior do que o aumento da velocidade da reação catalisada em função do aumento da concentração do hidróxido de potássio. Este mecanismo está coerente com o fato de que a estequiometria obtida no ponto final da titulação aumenta com o aumento das concentrações do hidróxido de potássio e do ácido salicílico.

Greenhow e Shafi¹⁴ investigaram comparativamente a titulação de uma variedade de ácidos polifuncionais com hidróxidos de potássio e tetranbutilamônio, empregando acrilonitrila como indicador de ponto final. Entre os ácidos investigados, os ácidos benzeno-carboxílicos são de particular interesse às nossas considerações cinéticas. Estes mostraram que, enquanto todos os grupos ácidos eram titulados com hidróxido de potássio 0,50 M, somente parte destes grupos foram titulados com hidróxido de tetranbutilamônio 0,10 M. Este comportamento é observado nos ácidos benzeno-carboxílicos capazes de formar ponte de hidrogênio intramolecular, com exceção do ácido tereftálico. Estas diferenças na estequiometria obtida com os dois titulantes não são observadas nos ácidos benzeno-carboxílicos que não formam ponte de hidrogênio intramolecular. Neste caso, não é possível explicar a baixa estequiometria obtida com hidróxido de tetranbutilamônio baseado em considerações de equilíbrio. De fato, os valores dos pKas destes ácidos em água variam de 1,40 a 6,96. Como o hidróxido de tetranbutilamônio está completamente dissociado¹⁴⁻¹⁵ é suposto que a concentração de íons hidróxido esteja na faixa de concentração onde a abertura da ponte de hidrogênio é o passo limitante da velocidade. Conseqüentemente, a velocidade da reação de formação da forma "aberta" (equação 3)

do ácido, capaz de reagir com íons hidróxido, não é suficientemente alta e um excesso desses íons, suficiente para iniciar a reação catalisada, fica disponível. No caso do hidróxido de potássio, este está presente, principalmente, como par iônico e, portanto, a concentração de íon hidróxido é baixa. Assim, é razoável supor que o mesmo está na faixa de concentração onde a transferência de próton é o passo limitante da velocidade. Assim, a velocidade de consumo de íons hidróxido é suficientemente alta para impedir o início da reação catalisada.

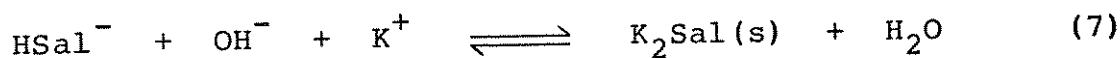
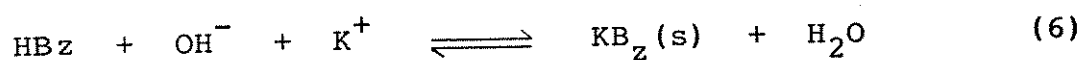
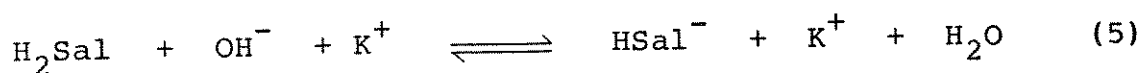
Finalmente, pensamos que para se saber se um dado grupo ácido de um ácido polifuncional capaz de formar ponte de hidrogênio pode ser titulado no ponto final da titulação, é necessário considerar as implicações termodinâmicas e cinéticas envolvidas na titulação. Primeiramente, deve-se considerar o valor da constante de dissociação do grupo ácido e também a possibilidade de deslocamento do equilíbrio em virtude da precipitação do ânion formado. A seguir, é preciso levar-se em conta que a remoção do próton de tais grupos ácidos por íon hidróxido não é controlada por difusão como no caso de ácidos normais. Considera-se que, dependendo das condições pela qual a titulação é realizada, a abertura da ponte de hidrogênio ou a transferência de próton é o passo limitante da velocidade.

Desta maneira, com uma escolha adequada destas condições e considerando-se a competição entre as reações de neutralização e catalisada é possível obter seletividade nestas titulações.

Outro fato que chamou nossa atenção se refere ao efeito da presença de ácido benzóico sobre a estequiometria da titulação.

lação do ácido salicílico. Como pode ser visto na Figura VI.3, à medida que se aumenta a relação ácido benzóico/ácido salicílico até cerca de dois, há uma diminuição da estequiometria de reação da titulação do ácido salicílico. Acima deste valor, a estequiometria se mantém praticamente constante.

Inicialmente, tentou-se explicar este fato admitindo-se a formação de ponte de hidrogênio entre o monohidrogeno salicilato e ácido benzóico. Entretanto, é possível que a explicação possa estar na coprecipitação do monohidrogeno salicilato de potássio com o benzoato de potássio que, então, não seria titulado. De fato, experiências preliminares demonstraram a presença de íon salicilato no precipitado de benzoato de potássio, filtrado antes da titulação do monohidrogeno salicilato. É necessário esclarecer neste ponto que na titulação da mistura de ácidos benzóico e salicílico, primeiro é titulado o grupo carboxílico do ácido salicílico (reação 5) sem aparecimento do precipitado, a seguir é titulado o ácido benzóico com precipitação do benzoato de potássio (reação 6) e, finalmente, é titulado o monohidrogeno salicilato com precipitação do salicilato de potássio (reação 7).



Entretanto, este é um ponto que demanda mais estudos para se chegar a uma conclusão mais definitiva.

VIII - BIBLIOGRAFIA

1. J.L.M. Costa, "Desenvolvimento de um titulador termométrico e sua aplicação na determinação de Azotetos Insolúveis", Tese de Mestrado, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1977.
2. A.P. Chagas, O.E.S. Godinho and J.L.M. Costa, Talanta 24, 593 (1977).
3. J.A. Coelho, "Aplicação da titulação termométrica na determinação da acidez total e de substâncias polifenólicas do vinho", Tese de Mestrado, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1981.
4. O.E.S. Godinho, J.A. Coelho, A.P. Chagas and L.M. Aleixo, Talanta 31, 218 (1984).
5. R.R.U. Queiroz, "Investigações envolvendo titulação termométrica catalítica", Tese de Doutorado, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1988.
6. O.E.S. Godinho, C. Pasquini, R.R.U. Queiroz and L.M. Aleixo, Anal. Lett. 17, 135 (1984).
7. O.E.S. Godinho and E.J. Greenhow, Anal. Chem 57, 1725 (1985).

8. I.M. Raimundo, Jr., "Estudo do comportamento ácido-base de proteínas no sistema DMSO-Água", Tese de Mestrado, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1989.
9. M.T. Grassi, "Introdução de um novo indicador termométrico nas titulações de bases e estudo de procedimentos titulométricos para a determinação da acidez de petróleo", Tese de Mestrado, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1990.
10. O.E.S. Godinho, M.T. Grassi, I.M. Raimundo, Jr., L.M. Aleixo and G. de Oliveira Neto, *Analyst* 115, 761 (1990).
11. E.J. Greenhow and L.E. Spencer, *Analyst* 98, 90 (1973).
12. E.J. Greenhow and R. Hargitt, *Proc. Soc. Anal. Chem.* 10, 276 (1973).
13. E.J. Greenhow and A.A. Shafi, *Proc. Anal. Div. Chem. Soc.* 12, 286 (1975).
14. E.J. Greenhow and A.A. Shafi, *Analyst* 101, 421 (1976).
15. E.J. Greenhow, *Chem. Rev.* 77, 835 (1977).
16. G.A. Vaughan and J.J. Swithenbank, *Analyst* 90, 594 (1965).

17. B.F. Abramović, F.F. Gaál and E.K. Kurunczi, *Analyst* 115, 715 (1990).
18. M. Eigen, *Angew. Chem., Intern. Ed.* 3, 1 (1964).
19. F. Hibbert and K.J. Spiers, *J. Chem. Soc. Perkin Trans II* 2, 67 (1989).
20. F. Szabadváry, "History of Analytical Chemistry", Pergamon Press, Oxford, 1966 apud F.F. Gaál, *Analyst* 112, 739 (1987).
21. F. Szabadváry, *Acta Chim. Hung.* 20, 253 (1959).
22. H.A. Mottola, *Talanta* 16, 1267 (1969).
23. F.F. Gaál, *Analyst* 112, 739 (1987).
24. S. Pantel and H. Weisz, *Anal. Chim. Acta* 202, 1 (1987).
25. A. Guyard, *Chem. Zentralbl* 10 (1876).
26. G. Witz and F. Osmond, *Bull. Soc. Chim. France* 45, 309 (1885).

27. E.B. Sandell and I.M. Kolthoff, J. Am. Chem. Soc. 56, 1426 (1934).
28. L. Szebellédy and M. Bártfay, Fresenius' Z. Anal. Chem. 106, 408 (1936).
29. H. Weisz and S. Pantel, Anal. Chim. Acta 62, 361 (1972).
30. H.A. Mottola, Anal. Chem. 42, 630 (1970).
31. F.F. Gaál, B. Dj. Abramović and V.J. Vajgand, Microchem. J. 27, 231 (1982).
32. T.F.A. Kiss, Talanta 30, 771 (1983).
33. B.F. Abramović and F.F. Gaál, Microchem. J. 32, 226 (1985).
34. K.B. Yatsimirskii, "Kinetics Methods of Analysis", Pergamon Press, Oxford, 1966.
35. H.B. Mark and G.A. Rechnitz, "Kinetics in Analytical Chemistry", Interscience Publishers, New York, 1968.
36. H.A. Mottola, "Kinetics Aspects of Analytical Chemistry", John Wiley, New York, 1988.
37. E.J. Greenhow and L.E. Spencer, Talanta 24, 201 (1977).

38. E.J. Greenhow and L.A. Dajer de Torrijos, *Analyst* 104, 801 (1979).
39. H.A. Mottola and H.B. Mark, Jr., *Anal. Chem.* 52, 31R (1980).
40. H.A. Mottola and H.B. Mark, Jr., *Anal. Chem.* 54, 62R (1982).
41. H.A. Mottola and H.B. Mark, Jr., *Anal. Chem.*, 56, 96R (1984).
42. H.A. Mottola and H.B. Mark, Jr., *Anal. Chem.* 58, 264R (1986).
43. H.A. Mottola, D. Pérez-Bendito and H.B. Mark, Jr., *Anal. Chem.* 60, 181R (1988).
44. H.A. Mottola, D. Pérez-Bendito and H.B. Mark, Jr., *Anal. Chem.* 60, 441R (1990).
45. L. Erdély and I. Buzás, *Anal. Chim. Acta* 22, 524 (1960).
46. K.B. Yatsimirskii and T.I. Fedorova, *Zh. Anal. Khim.* 18, 1300 (1963).
47. H.J. Keily and D.N. Hume, *Anal. Chem.* 36, 543 (1964).
48. E.J. Greenhow and L.E. Spencer, *Analyst* 98, 81 (1973).
49. D. Marrelo-Ardila and E.J. Greenhow, *Anal. Proc.* 20, 130 (1983).

50. F.F. Gaál, A.S. Topalov and Zs. J. Vitéz, *Microchem. J.* 33, 71 (1986).
51. E.J. Greenhow and L.E. Spencer, *Talanta* 24, 201 (1977).
52. F.F. Gaál, B. Dj. Abramović and V.J. Vajgand, *Microchem. J.* 27, 231 (1982).
53. E.J. Greenhow, *Chem. Ind.* 456 (1974).
54. E.J. Greenhow and A.A. Shafi, *Talanta* 23, 73 (1976).
55. E.J. Greenhow, A. Nadjafi and L. Dajer de Torrijos, *Analyst* 103, 411 (1978).
56. L. Dajer de Torrijos and E.J. Greenhow, *Proc. Analyt. Div. Chem. Soc.* 16, 7 (1979).
57. E.J. Greenhow, *Analyst* 102, 584 (1977).
58. E.J. Greenhow and M. Kashanipour, *Analyst* 110, 1209 (1985).
59. E.J. Greenhow, *Chem. Ind.* 422 (1972).
60. E.J. Greenhow and L.E. Spencer, *Analyst* 98, 81 (1973).
61. E.J. Greenhow, *Chem. Ind.* 466 (1972).

62. E.J. Greenhow and A. Nadjafi, Anal. Chim. Acta 109, 129 (1979).
63. M.S. Goizman, Zavodsk. Lab. 42, 630 (1970) apud F.F. Gaál and B.F. Abramović, Talanta 31, 987 (1984).
64. F.F. Gaál and B.F. Abramović, Talanta 31, 987 (1984).
65. B.F. Abramović, F.F. Gaál and D.Z. Paunic, Talanta 32, 549 (1985).
66. F.F. Gaál and B.F. Abramović, Talanta 32, 559 (1985).
67. L. Safarík and Z. Stránský, "Titrimetric Analysis in Organic Solvents" (Wilson and Wilson's Comprehensive Analytical Chemistry, vol. 22), Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 1986, p.259.
68. J.S. Fritz, "Acid-Base Titrations in Nonaqueous Solvents", Allyn and Bacon, Boston, 1973.
69. C.W. Pifer, E.G. Wollish and M. Schmall, J. Am Pharm. Assoc., Sci. Ed. 42, 509 (1953).
70. J.A. Riddick, Anal. Chem. 24, 41 (1952).
71. J.A. Riddick, Anal. Chem. 26, 77 (1954).

72. M.L. Moss, J.H. Elliott and R.T. Hall, Anal. Chem. 20, 784 (1948).
73. V.Z. Deal and G.E.A. Wyld, Anal. Chem. 27, 47 (1955).
74. N.F. Hall and J.B. Conant, J. Am. Chem. Soc. 49, 3047 (1927).
75. J.B. Conant and N.F. Hall, J. Am. Chem. Soc. 49, 3062 (1927).
76. J.T. Stok and W.C. Purdy, Chem. Rev. 57, 1159 (1957).
77. R.G. Bates, "Determination of pH. Theory and Practice", 2nd ed., John Wiley, New York, 1973, p.372.
78. H. Zeidler, Fresenius' Z. Anal. Chem. 146, 251 (1955).
79. E.J. Greenhow and B.F. Al-Mudarris, Talanta 22, 417 (1975).
80. B. Karlberg, Anal. Chim. Acta 66, 93 (1973).
81. B. Karlberg and G. Johansson, Talanta 16, 1545 (1969).
82. B. Karlberg, J. Eletroanal. Chem. 42, 115 (1973).
83. B. Karlberg, J. Eletroanal. Chem. 45, 127 (1973).

84. R.G. Bates, "Determination of pH. Theory and Practice", John Wiley, New York, 1965, p.257.
85. L. Safarík and Z. Stránský, "Titrimetric Analysis in Organic Solvents" (Wilson and Wilson's Comprehensive Analytical Chemistry, vol. 22), Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 1986, p.264.
86. B. Waligora and M. Paluch, Anal. Chim. Acta 132, 229 (1981).
87. B. Waligora and M. Paluch, Anal. Chim. Acta 119, 375 (1980).
88. P. Dynarowicz and M. Paluch, Anal. Chim. Acta 172, 73 (1985).
89. R.A. Glenn and J.T. Peake, Anal. Chem. 27, 205 (1955).
90. G.A. Harlow, C.M. Noble and G.E.A. Wyld, Anal. Chem. 28, 784 (1956).
91. H.V. Malmstadt and D.A. Vassallo, Anal. Chem. 31, 862 (1959).
92. K. Nomura and Y. Ujihira, Anal. Chem. 60, 2564 (1988).
93. R.H. Cundiff and P.C. Markunas, Anal. Chem. 28, 792 (1956).
94. E. Fisicaro and A. Braibanti, Talanta 35, 769 (1988).

95. L.W. Marple and J.S. Fritz, Anal. Chem. 34, 796 (1962).
96. J.S. Fritz, "Acid-Base Titrations in Nonaqueous Solvents", Allyn and Bacon, Boston, 1973, p.64.
97. R.A. Glenn, Anal. Chem. 25, 1916 (1953).
98. C.A. Streuli, "Titrimetry Acid-Base Titration in Nonaqueous Solvents" in "Treatise on Analytical Chemistry", J. M. Kolthoff and P.J. Elving, eds., vol. 11, Part I, John Wiley, New York, 1975, p.7051.
99. I. Gyenes, "Titration in nonaqueous media", D. Van Nostrand Company, Budapest, 1967, p.191.
100. H.H. Willard and A.W. Boldyreff, J. Am. Chem. Soc. 51, 471 (1929).
101. H.B. Van der Heijde, Anal. Chim. Acta 16, 392 (1957).
102. D.H. Mornan and G.A. Harlow, Anal. Chem. 39, 1869 (1967).
103. V.J. Vajgand and F.F. Gaál, Talanta 14, 345 (1967).
104. G.A. Vaughan, "Thermometric and Enthalpimetric Titrimetry", Van Nostrand Reinhold Company, London, 1973, p.198.

105. J.K. Grime, "Analytical Solution Calorimetry" (Chemical Analysis, vol. 79), John Wiley, New York, 1985, p.263.
106. P. Sykes, "Guia de Mecanismos da Química Orgânica", ao Livro Técnico S.A., Rio de Janeiro, 1969, p.196.
107. I.M. Kolthoff and M.K. Chantooni, Jr., J. Am. Chem. Soc. 85, 2195 (1963).
108. O. Popovich and R.P.T. Tomkis, "Nonaqueous Solution Chemistry", John Wiley, New York, 1981, p.40.