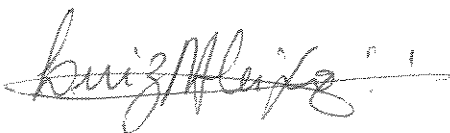


Este exemplar corresponde a redação final da Tese defendida por Willian Ferreira da Costa e Aprovado pela Comissão Julgadora.



UNIVERSIDADE ESTADUAL
DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

ESTUDOS SOBRE LINEARIZAÇÃO DE CURVAS
DE TITULAÇÕES POTENCIOMÉTRICAS

Willian Ferreira da Costa

TESE DE DOUTORADO

Orientador: Prof. Dr. Luiz Manoel Aleixo

-1989-

AGRADECIMENTOS

- Ao Instituto de Química da UNICAMP, pelas facilidades concedidas para realização deste trabalho.
- Ao Departamento de Química da Universidade Estadual de Maringá, pelo apoio recebido.
- À Pró Reitoria de Pesquisa e Pós Graduação e ao Núcleo de Processamento de Dados da Universidade Estadual de Maringá, pelo apoio computacional recebido.
- Ao Prof. Dr. Luiz Manoel Aleixo, pela amizade e orientação.
- Ao Prof. Dr. Oswaldo Espirito Santo Godinho, pelas discussões e apoio no decorrer deste trabalho.
- Ao amigo Wilson de Figueiredo Jardim, pelas discussões relativas à Química Ambiental e pela hospedagem em Campinas.
- À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, pelas bolsas concedidas.
- Aos amigos , Nadja, Roldão, Conceição, Boaventura, Célio, Ivo, Marco, Jarba, Tuca, Luca, Marcia, Jorge, Renato, Cabo, José da Silva, Mario, Torres e a todos aqueles cuja amizade tornaram possível a realização deste trabalho.
- Ao Rogério Custódio e ao Pedro Vazquez, pela ajuda na utilização do VAX.
- Ao Marco, Mônica e a Maria Helena, pela paciência que tiveram na revisão do texto.

RESUMO

Foram estudados dois métodos gráficos lineares, onde foram determinados os limites de aplicação destes métodos.

O primeiro método linear estudado é aplicado a titulação de bases fracas, onde é possível determinar simultaneamente o volume de equivalência da titulação e a constante de dissociação da espécie titulada. O método foi aplicado à titulação de duas bases fracas, o íon acetato e o íon azoteto, com constantes de dissociação próximas a 10^{-10} . O limite mínimo de concentração onde é possível aplicar este método foi determinado.

O segundo método linear estudado é aplicado à misturas de ácido forte com ácidos fracos. Neste método é possível determinar simultaneamente o volume de equivalência para cada ácido bem como suas constantes de dissociação. O método foi aplicado à titulações de misturas de ácido forte e ácidos fracos onde foram determinados os seguintes parâmetros onde o método pode ser aplicado:

- a) limite mínimo de concentração dos ácidos presentes na mistura,
- b) diferença mínima de pK_a entre dois ácidos fracos,
- c) menor valor de pK_a de um ácido fraco para ser determinado em presença de um ácido forte.

Com o conhecimento dos parâmetros citados anteriormente foi possível determinar as melhores condições onde pode ser aplicado o método linear.

O segundo método linear estudado foi aplicado à titulações potenciométricas de substâncias húmicas (ácido húmico, ácido fúlvico e a mistura de ambos) onde foi possível determinar a concentração e a constante de dissociação dos grupos ácidos presentes nestas substâncias, e também identificar estes grupos.

ABSTRACT

Two linear graphic methods were studied and the limits of their application were determined.

The first linear method studied was applied to the titration of weak bases, and it is possible to determine the equivalence volume of titration and the dissociation constants of the titrated species simultaneously. The method was applied to titration of two weak bases, the acetate ion and the azide ion with dissociation constants nearly 10^{-10} . The minimum concentration where it is possible applies this method was determined.

The second linear method studied was applied to mixtures of strong acids with weak acids. It was possible to determine with this method the equivalence volume of each acid as well as their dissociation constants simultaneously. The method was applied to titrations of mixtures of strong acids and weak acids and the following parameters were determined where the method can be applied.

- a) minimum limit of concentration of the acids present in the mixture,
- b) minimum difference of pK_a between the two weak acids,
- c) least value of pK_a of a weak acid to be determined in the presence of a strong acid.

It was possible to determine the best conditions where the linear method can be applied due to knowledge of the parameters mentioned before.

The second linear method studied was applied to the potentiometric titrations of humic substances (humic acid, fulvic acid and the mixture of both) where it was possible to determine the concentration and the dissociation constant of the acid groups present in these substances and also identify those groups.

INDÍCE

1 - Introdução	1
1.1 - Titulação potenciométrica de ácidos e bases	1
1.2 - Caracterização de substâncias húmicas	9
2 - Parte Experimental	14
2.1 - Aparelhagem	14
2.2 - Soluções	15
2.3 - Calibração do sistema de eletrodos	16
2.3.1 - Calibração com tampões NBS	16
2.3.2 - Calibração pela titulação de ácido forte com base forte	17
2.3.2.1 - Determinação do volume de equivalência da titulação do ácido forte	18
2.3.2.2 - Determinação dos parâmetros E'_{0a} e j_H	21
2.3.2.3 - Determinação dos parâmetros E'_{0b} e j_{OH}	24
2.3.2.4 - Determinação do valor de pK_w	27
2.4 - Titulação de bases fracas	28
2.4.1 - Titulação de acetato de sódio	28
2.4.1 - Titulação de azoteto de sódio	28
2.5 - Titulação de mistura de ácido forte com ácidos fracos	29
2.6 - Titulação de substâncias húmicas	30
2.6.1 - Soluções de ácido húmico comercial	30
2.6.2 - Titulações de ácidos húmico e fúlvico	31
3 - Métodos lineares estudados	33

3.1 - Titulação potenciométrica de bases fracas	33
3.2 - Titulação potenciométrica de misturas de ácido forte com ácidos fracos	35
4 - Titulação de bases fracas	40
4.1 - Introdução	40
4.2 - Resultados e Discussão	41
4.2.1 - Titulação do íon acetato	41
4.2.2 - Titulação do íon azoteto	64
5 - Titulação de misturas de ácidos	68
5.1 - Introdução	68
5.2 - Titulação da mistura de um ácido forte com um ácido fraco	69
5.2.1 - Resultados e Discussão	69
5.2.1.1 - Titulação da mistura de ácido clorídrico com ácido acético	70
5.2.1.2 - Titulação da mistura de ácido clorídrico com ácido maleico	105
5.2.1.3 - Titulação da mistura de ácido clorídrico com ácido cloroacético	112
5.3 - Titulação da mistura de uma ácido forte com dois ácidos fracos	124
5.3.1 Resultados e Discussão	125
5.3.1.1 - Titulação da mistura dos ácidos clorídrico, benzoico e acético	125
5.3.1.2 - Titulação da mistura dos ácidos clorídrico, fórmico e acético	151
6 - Determinação da concentração e constante de disso-	

ciação de grupos ácidos de substâncias húmicas	172
6.1 - Introdução	172
6.2 - Resultados e Discussão	173
6.2.1 - Titulação de ácido húmico comercial	173
6.2.2 - Titulação do ácido húmico, ácido fúlvico e da mistura de ambos	185
7 - Conclusão	218
8 - Referências bibliográficas	221
9 - Apêndice	227

1 - Introdução

1.1 - Titulação potenciométrica de ácidos e bases

A determinação do ponto de equivalência de titulações potenciométricas de ácidos e bases ficou, por vários anos, associada com a determinação do ponto de inflexão da curva de titulação obtida ao plotar-se o potencial como função do volume de titulante adicionado.

A determinação do ponto de inflexão da curva de titulação potenciométrica é, geralmente, realizada pelo método da segunda derivada, onde plota-se $\partial^2 E / \partial V^2$ em função do volume. O local onde o valor da segunda derivada for nulo, fornece o ponto de inflexão da curva de titulação¹⁻³.

Hahn⁴⁻⁶ demonstrou que resultados incorretos podem ser obtidos ao determinar-se o ponto final da titulação pelo método da segunda derivada.

Roller⁷⁻⁹ estudou, através de modelos matemáticos, as curvas de titulações potenciométricas e concluiu que o ponto de inflexão coincide com o ponto final da titulação, quando as curvas são simétricas. Normalmente curvas de titulações de ácido forte com base forte apresentam simetria. Titulações de ácidos fracos com base forte ou de bases fracas com ácido forte apresentam assimetria em suas curvas de titulação.

As curvas de titulações potenciométricas de bases ou ácidos fracos em soluções diluídas não apresentam inflexão,

impossibilitando assim, a utilização do método da segunda derivada para a determinação do ponto final da titulação.

As dificuldades apresentadas na determinação do ponto final de titulação de eletrólitos fracos acarretou o surgimento de novos métodos. O primeiro método propondo a linearização da curva de titulação foi sugerido em 1950, por Gran¹⁰. O método baseia-se nas curvas diferenciais de $\partial V/\partial \text{pH}$ ou $\partial V/\partial E$, onde são obtidos duas retas que se interceptam no ponto de equivalência.

O método linear apresentado por Sorensen¹¹ propõe a construção do gráfico de 10^{pH} , em função do volume de titulante adicionado, para regiões da curva de titulação anteriores ao ponto de equivalência e o gráfico de $10^{-\text{pH}}$ para regiões após o ponto de equivalência. As duas retas obtidas interceptam o eixo das abscissas no ponto de equivalência da titulação. O método, quando aplicado a curvas de titulações de eletrólitos fracos, não apresenta boa linearidade nos gráficos obtidos.

Gran¹², em seu segundo método, incluiu fatores de diluição ao método de Sorensen¹¹ obtendo assim, linearidade nos gráficos obtido pela aplicação de seu método à titulações de ácidos fracos. O segundo método de Gran¹² pode ser aplicado a titulações de ácidos fracos com constante de dissociação maior que 10^{-7} .

Um método linear de fácil aplicação foi desenvolvido por Hofstee¹³, para titulação de bases fracas. O método foi aplicado mais tarde por Benet e Goyan¹⁴ na titulação de ácidos fracos.

Ingman e Still¹⁵ desenvolveram um método gráfico linear onde são utilizadas equações deduzidas através do

balanceamento de carga e massa sem realizar as aproximações feitas no método de Gran¹². Assim, conhecendo-se a constante de dissociação da espécie titulada, pode-se conseguir bons resultados mesmo com ácidos fracos com constante de dissociação da ordem de 10^{-10} .

Anfalt e Jagner¹⁶ estudaram diversos métodos utilizados na determinação do ponto final de titulações potenciométricas. Deste estudo concluíram que métodos baseados em equações derivadas do balanceamento de massa e em equações de equilíbrio apresentam melhores resultados, podendo geralmente ser associados a métodos computacionais, facilitando assim seus usos em construções de tituladores automáticos.

O método de ajuste multiparamétrico desenvolvido por Meites e Meites¹⁷ tem capacidade de ajustar até cinco parâmetros de um sistema. Um exemplo de aplicação é a titulação de um ácido fraco diprótico com uma base forte onde os parâmetros ajustados são a concentração do ácido diprótico e suas duas constantes de dissociação.

Meites e Barry¹⁸, utilizando o método de ajuste multiparamétrico, conseguiram determinar se um ácido fraco ou uma base fraca é monofuncional ou polifuncional. A identificação foi feita realizando-se vários ajustes para diferentes funcionalidades, onde esta é determinada pela diferença entre as curvas ajustadas com a curva experimental.

Titulações de bases fracas com ácido forte foram realizadas por Barry e Meites¹⁹ com o intuito de determinar o limite mínimo de concentração onde é possível aplicar o método de

ajuste multiparamétrico. O estudo foi realizado pela titulação do ion acetato com ácido clorídrico. Para uma concentração do ion acetato da ordem de 10^{-4} mol/l obtiveram um erro relativo de 10,8%.

A utilização do método de ajuste multiparamétrico permite a titulação de bases fracas sem a prévia padronização do titulante (ácido forte) utilizado, sendo que sua concentração passa a ser um dos parametros ajustados²⁰.

Ivaska e Wanninen²¹ desenvolveram um método computacional a partir das equações desenvolvidas por Ingman e Still¹⁵, o qual fornece além do volume de equivalência a constante de dissociação da espécie titulada.

Ivaska²² determinou, através de equações completas de balanceamento de massa e condição de eletroneutralidade, o volume de equivalência da titulação de um ácido fraco com constante de dissociação conhecida, utilizando apenas um ponto da curva de titulação. O método pode também ser aplicado sem o conhecimento do valor da constante de dissociação, realizando-se uma calibração para cada espécie titulada, onde é determinada a constante de dissociação.

Um fator importante em titulações potenciométricas de ácidos e bases é a determinação da constante de dissociação das espécies tituladas. Ivaska²³, utilizando o método anterior, determinou a constante de dissociação em titulações de ácidos fracos com baixa constante de dissociação.

Midgley e McCallum²⁴, considerando que a variação do coeficiente de atividade e a presença de sais hidrolizáveis

apresentam grande interferência na aplicação do método de Gran¹², desenvolveram um método linear para análise de curvas de titulações de ácidos e bases fracas visando eliminar estes fatores. O método foi também aplicado à titulação de ácidos dipróticos com base forte.

Uma mistura de dois ácidos fracos, quando titulada potenciometricamente com uma base forte, pode ser analisada pelo método gráfico desenvolvido por Ivaska²⁵, onde se obtém o volume de equivalência para cada ácido. O método pode ser aplicado a misturas de dois ácidos, onde as diferenças de pK_a seja maior que 0,5. A determinação da constante de dissociação de ácidos dipróticos foi realizada por este método²⁶.

Briggs e Stuehr²⁷, utilizando equações exatas de balanceamento de massa e condição de eletroneutralidade, desenvolveram um método linear para a determinação precisa do volume de equivalência e pK_a de ácidos fracos. O método foi estendido a titulações de misturas de dois e três ácidos, incluindo também a determinação da força iônica do meio em cada instante da titulação e posterior cálculo do coeficiente de atividade dos íons de interesse²⁸.

Um método linear simples foi utilizado por Johansson^{29,30}, para a obtenção do volume de equivalência de titulações de ácidos e bases fracas. O método propõe, para a titulação de um ácido, a construção do gráfico da $[H^+]$ em função do volume de titulante adicionado para regiões anteriores ao ponto de final da titulação. Após o ponto final plota-se a $[OH^-]$ em função do volume de titulante adicionado. O volume de equivalência

é obtido na intersecção das duas retas com o eixo das abscissas.

Midgley e McCallum³¹ obtiveram o volume de equivalência de ácidos tripróticos utilizando uma nova versão de seu método desenvolvido para outros sistemas^{24,32}. A nova versão desse método pode ser aplicada para sistemas com até seis grupos ácidos.

Perhsson *et alii*³³, desenvolveram estudos sobre os métodos de Gran¹² e o de Hofstee¹³. Sobre o método de Gran¹², estudaram os limites de concentração e da constante de dissociação, onde seria possível sua aplicação. O estudo foi realizado determinando-se as regiões da curva de titulação onde deveriam ser aplicadas as equações desenvolvidas por Gran¹², para a obtenção de um erro relativo de $\pm 0,1\%$. Para o método de Hofstee¹³ foi determinado o erro obtido no cálculo da concentração ao ser incluído na curva de titulação, um erro sistemático de $\pm 0,01$ unidades de pH correspondendo a $\pm 0,5\text{mV}$, na leitura de pH. O estudo foi realizado para diversos ácidos com constante de dissociação variando de 10^{-1} a 10^{-11} . Neste mesmo trabalho os autores propõem dois métodos para aplicação em titulações automáticas.

Um método geral para análises de curvas de titulações potenciométricas de misturas de ácidos e bases foi proposto por Perhsson *et alii*³⁴. A aplicação deste método não requer uma calibração muito rigorosa do sistema de eletrodos.

Nowogrocki *et alii*^{35,36} determinaram através de métodos potenciométricos uma mistura de ácido cítrico e tartárico, utilizando um método por eles desenvolvido, onde a calibração do sistema de eletrodos foi dispensada.

Seymour et alii³⁷ utilizaram um método de segmentação e linearização da curva de titulação potenciométrica de misturas de ácidos. O método baseia-se na dedução de funções de Gran modificadas, sendo que para cada componente da mistura obtém-se uma função. O gráfico das funções de Gran modificadas em função do volume de titulante adicionado, fornece uma reta cuja inclinação é a constante de dissociação e a intersecção com o eixo das abcissas fornece o volume de equivalência para cada espécie. O método é de grande aplicação, podendo ser utilizado para misturas de ácidos desconhecidos com o objetivo de identificar as espécies presentes. A identificação é feita pela determinação da constante de dissociação de cada espécie. O método foi utilizado na identificação de componentes ácidos de condensados atmosféricos e águas de chuva.

O método de ajuste multiparamétrico foi utilizado por Boss³⁸ em titulação de mistura de um ácido forte com um ácido fraco. O sistema de titulação é controlado por computador que controla a calibração dos eletrodos e a titulação, coletando os dados e tratando-os em seguida. O sistema foi estendido para titulações de misturas de um ácido forte com dois ácidos fracos³⁹.

Titulações potenciométricas de ácidos e bases apresentam como interferente o CO_2 atmosférico, que em meio aquoso é convertido em ácido carbônico. Wozniak e Nowogrocki⁴⁰, utilizando o método de ajuste multiparamétrico, determinaram a concentração de ácidos fracos e suas constantes de dissociação na presença de CO_2 em sistemas fechados.

Nowogrocki et alii⁴¹ aplicaram o método de ajuste

multiparamétrico desenvolvido anteriormente⁴⁰, em sistemas de titulações computadorizados. O sistema consiste de um computador que controla toda a titulação, faz a aquisição e o tratamento dos dados. O sistema foi aplicado a titulação de ácidos fracos e suas misturas.

Johansson^{42,43}, utilizando o método de ajuste por regressão não linear, para curvas de titulações potenciométricas, determinou misturas de ácidos polipróticos. Como equações para curvas de titulações de ácidos polipróticos são muito complexas, estes ácidos são considerados, para fins de cálculo, uma mistura de ácidos monopróticos.

O método desenvolvido por Arena *et alli*⁴⁴ permite, através de ajuste dos mínimos quadrados não linear, refinar os parâmetros de uma titulação potenciométrica de ácido e base. Este ajuste pode ser realizado para qualquer mistura de ácido ou base. Uma mistura de ácidos perclórico, malônico, succínico e ftálico foi resolvida por este método, apresentando bons resultados.

Ivaska e Nagypal⁴⁵, através de um sistema de equações lineares, estudaram várias curvas de titulações de misturas de ácidos fraco e forte. O tratamento matricial, aplicado ao sistema de equações lineares, permite determinar individualmente em uma mistura, ácidos de pKa muito próximos.

Grupos tituláveis de proteínas foram determinados pelo método linear desenvolvido por Godinho e Aleixo⁴⁶. O método baseia-se nas funções de Gran modificadas utilizadas por Seymour³⁷. Este método foi aplicado a titulações de ovalbumina⁴⁶ e lisozima⁴⁷, onde foi determinado simultaneamente a estequiometria

e a constante de dissociação dos grupos tituláveis.

Betti et alii⁴⁸ estudaram os fatores que afetam a precisão nas análises, por titulação potenciométrica, de soluções contendo dois ácidos fracos. O trabalho foi feito construindo curvas de titulações potencimétricas simuladas para ácidos fracos através de métodos computacionais. Os dados das curvas de titulações simuladas são tratados pelo método de ajuste multiparamétrico onde são ajustadas as concentrações e as constantes de dissociação dos dois ácidos. A comparação dos parâmetros ajustados com os fornecidos na simulação das curvas foi utilizada como meio de avaliação dos ajustes realizados.

1.2 - Caracterização de substâncias húmicas:

As substâncias húmicas representam a maior parte da matéria orgânica existente na superfície da terra e no meio ambiente aquático. Estas substâncias são formadas por componentes ácidos cujo fracionamento fornece duas frações, uma solúvel e outra insolúvel em meio ácido, denominadas ácido fúlvico e ácido húmico respectivamente. Uma característica importante destes materiais húmicos é a sua capacidade de formar complexos com íons metálicos. O maior interesse nestas substâncias é a formação de complexos solúveis em água com metais tóxicos⁴⁹.

A acidez de solos é devida a presença de substâncias húmicas (ácidos húmico e fúlvico), sendo que a contribuição ácida destas substâncias é dada por grupos carboxílicos ligados em carbonos alifáticos e aromáticos e por grupos fenólicos presentes

nestas substâncias. Estes grupos ácidos são responsáveis pela capacidade de complexação de metais pela matéria orgânica de solos e rios⁴⁹. Devido a importância destes grupos ácidos na área de especiação química de metais, diversos métodos tem sido desenvolvidos com o objetivo de determinar a concentração e a constante de dissociação destes grupos.

Schnitzer e Gupta⁵⁰ determinaram o número de grupos carboxílicos e fenólicos em amostras de ácidos húmico e fúlvico. Os grupos carboxílicos foram determinados pelo método do acetato de cálcio e o número de grupos fenólicos pela diferença da acidez total, realizada pelo método do hidróxido de bário, com o número de grupos carboxílicos. Os dois métodos foram testados com diversos ácidos orgânicos conhecidos, apresentando bons resultados.

A determinação e indentificação dos grupos carboxílicos presentes em ácido fúlvico foi realizada por Gamble⁵¹ com auxílio de titulação potenciométrica e condutimétrica de amostras de ácido fúlvico com base forte. Gamble⁵¹ conseguiu diferenciar, pelos valores obtidos para as constantes de dissociação, dois tipos de grupos carboxílicos, o primeiro como grupo carboxílico ligado em posição orto ao grupo fenólico, e o segundo tipo como grupo carboxílico não ligado em posição orto a grupo fenólico. A caracterização dos dois tipos de grupos carboxílicos foi realizada posteriormente, com maior precisão, pela utilização de funções de Gran corrigidas para dois grupos ácidos⁵².

Borggaard⁵³, através de gráficos de derivadas de titulações potenciométricas de ácido húmico, conseguiu determinar dois tipos de grupos carboxílicos, semelhantes aos obtidos por

Gamble⁵¹, e um grupo fenólico. A concentração dos ácidos foi determinada pelo método da primeira derivada. A constante de dissociação dos grupos ácidos foi determinada plotando-se $\Delta pH/\Delta cm^3$ como função do pH. Os pontos de mínimo deste gráfico forneceram a constante de dissociação dos grupos ácidos do ácido húmico.

O método linear desenvolvido por McCallum e Midgley⁵¹ foi utilizado, juntamente com o método de Gran⁴², por Takamatsu e Yoshida⁵⁴ na determinação da concentração e constante de dissociação de várias amostras de ácido húmico. Estes valores foram utilizados na determinação da constante de estabilidade dos complexos cobre-ácido húmico das amostras estudadas.

Choppin e Kullberg⁵⁵ determinaram parâmetros termodinâmicos de ácidos húmicos e ácidos derivados dos ácidos benzóico e fenólicos. Através da comparação de valores de pK_a , ΔH e ΔS , concluíram que grupos ácidos presentes no ácido húmico são provavelmente derivados de benzoatos, salicilatos e fenolatos.

A técnica de titulação calorimétrica foi utilizada por Perdue⁵⁶ na caracterização de grupos funcionais de ácido húmico e resultou na constatação da presença de grupos carboxílicos e fenólicos. Em relação aos grupos fenólicos concluíram que um terço destes grupos não se encontram em posição orto a grupos carboxílicos, não podendo assim formar complexos quelatos do tipo salicilato.

Perdue et alii⁵⁷ utilizaram titulações potenciométricas e calorimétricas no sentido de avaliar o conteúdo de grupos carboxílicos presentes em substâncias húmicas. Em relação aos dois métodos empregados, os autores não conseguiram diferenciar dois

tipos de grupos carboxílicos distintos.

A determinação de grupos carboxílicos e hidroxí dos fenóis, em pequenas quantidades de substâncias húmicas, foi realizada por Gillan e Riley⁵⁸, utilizando os métodos do hidróxido de bário e acetato de cálcio descritos por Schnitzer e Gupta⁵⁹. Para a determinação do volume final das titulações foi empregado o método de Gran¹², melhorando a exatidão e precisão do método na determinação dos grupos presentes.

Paxéus e Wedborg⁵⁹ estudaram as propriedades ácido-base de ácido fúlvico aquático através de titulações potenciométricas. Aplicando o método de tratamento da curva de titulação desenvolvido por Johansson⁴², para uma mistura de ácidos monopróticos, obtiveram seis grupos ácidos para o ácido fúlvico, sendo três grupos com pKa de 2,66, 4,21 e 5,35 que foram tidos como grupos carboxílicos e os outros três com pKa de 6,65, 8,11 e 9,54 como uma mistura de fenóis, aminas e enóis. Os grupos foram caracterizados por espectroscopia de RMN-¹³C e IV. A caracterização de substâncias húmicas tem sido realizada por espectroscopia de RMN-¹³C, RMN-¹H e IV por diversos pesquisadores⁶⁰⁻⁷¹.

A determinação da constante de dissociação de grupos ácidos presentes no ácido fúlvico foi realizado por Levenberger e Schindler⁷². O método empregado foi a construção da curva da função de distribuição das constantes ácidas em função do pKa para a titulação potenciométrica do ácido fúlvico. O método foi testado com uma mistura de três ácidos com pKa conhecidos apresentando boa resolução dos grupos ácidos.

Andres *et alli*⁷³ determinaram o número de grupos ácidos presente em ácido fúlvico extraído de lignina, por titulação potenciométrica em meio não aquoso. Os solventes utilizados foram dimetilformamida e dimetilsulfóxido. Os melhores resultados foram obtidos utilizando dimetilsulfóxido como solvente e hidróxido de potássio como titulante.

Rhea e Yong⁷⁴ descreveram um modelo onde foi possível determinar a proporção de grupos ácidos protonados em função do pH de uma titulação de ácido húmico. Os valores da constante de dissociação e do volume de equivalência, utilizados no modelo desenvolvido, para cada tipo de ácido foi determinado pelo método de Borggaard⁵⁸.

2 - Parte Experimental

2.1 - Aparelhagem

As medidas de pH e f.e.m foram realizadas com um pH-metro digital Orion 701A ou com um pH-metro digital Micronal B375, ambos com precisão de 0.1 mV ou 0,001 pH.

Os eletrodos utilizados como indicador de ions H^+ foram, eletrodos de vidro Metrohm EA-109, eletrodo de vidro tipo ROSS Orion modelo 810100. Como eletrodos de referência foram utilizados, eletrodo Orion 90-20 de dupla junção, eletrodo de calomelano Metrohm EA-404, eletrodo de calomelano saturado Beckman 39170A2V. O eletrodo combinado utilizado, Metrohm EA-121, é composto de um eletrodo de vidro e um eletrodo de referência com o sistema prata-cloreto de prata.

As adições de titulante foram efetuadas com uma microbureta Metrohm E 457 com unidade intercambiável de 5 ml (precisão de 2 μ l) e de 0,5 ml (precisão de 0,2 μ l).

As soluções tituladas foram mantidas a temperatura constante de $25^{\circ}C \pm 0,1^{\circ}C$ pela circulação de água, de um banho termostatizado Colora, pela camisa do vaso de titulação. Durante a titulação passou-se N_2 sobre a solução titulada para evitar a contaminação pelo CO_2 atmosférico.

As medidas de condutância foram efetuadas com uma ponte de Wheatstone e um par de eletrodos de platina platinizado.

2.2 - Soluções

Solução de hidróxido de sódio $\approx 0,10$ mol/l livre de CO_2 foi preparada com reagente PA do Grupo Química e padronizada com ftalato ácido de potássio PA Merck⁷⁵.

Solução de ácido clorídrico $\approx 0,10$ mol/l foi preparado com reagente concentrado PA Merck e padronizado com carbonato de sódio PA Merck⁷⁶.

Solução de acetato de sódio $\approx 0,10$ mol/l foi preparado com reagente RPE Carlo Erba e padronizado com solução de hidróxido de sódio $\approx 0,10$ mol/l.

Solução de azoteto de sódio $0,1000$ mol/l foi preparado com reagente Carlo Erba.

Solução de ácido acético $\approx 0,10$ mol/l foi preparado por diluição do ácido acético glacial RPE Carlo Erba e padronizado com solução de hidróxido de sódio $\approx 0,10$ mol/l.

Solução de ácido maleico $\approx 0,10$ mol/l foi preparado com reagente Coleman e Bell e padronizado com solução de hidróxido de sódio $\approx 0,10$ mol/l.

Solução de ácido cloroacético $\approx 0,10$ mol/l foi preparado com reagente RPE Carlo Erba e padronizado com solução de hidróxido de sódio $0,10$ mol/l.

Solução de ácido benzoico $0,02000$ mol/l foi preparado com reagente RPE Carlo Erba.

Solução de ácido fórmico $\approx 0,10$ mol/l foi preparado com reagente PA Quimis e padronizado com solução de hidróxido de

sódio $\approx 0,10$ mol/l.

Cloreto de potássio PA Merck foi utilizado para ajustar a força iônica de todas as soluções em $0,10$ mol/l e também, como solução interna dos eletrodos de referência.

Tampões NBS foram preparados segundo Bates⁷⁷:

Tampão pH 4,008 - Preparado com ftalato ácido de potássio PA Merck,

Tampão pH 6,865 - Preparado com KH_2PO_4 Fisher e Na_2PO_4 Qeel.

2.3 - Calibração do sistema de eletrodos

2.3.1 Calibração com tampões NBS

O sistema de eletrodos foi calibrado inicialmente nas titulações de bases fracas com o uso dos tampões NBS⁷⁷ de pH 6,865 e 4,008. As atividades dos íons hidrogênio e hidroxila foram convertidas para concentração com o uso dos coeficientes de atividade de Kielland⁷⁸. O valor do produto iônico da água (k_w), expresso em termos de atividade, foi de $1,00 \times 10^{-14}$. O valor referente a k_w expresso em termos de concentração e em força iônica constante de $0,10$ mol/l, foi de $1,73 \times 10^{-14}$.

Os eletrodos foram calibrados com os tampões NBS de pH 6,865 e 4,008 antes de todas as titulações das bases fracas realizadas (acetato de sódio e azoteto de sódio).

2.3.2 Calibração pela titulação de ácido forte com base forte

O segundo método empregado na calibração do sistema de eletrodos utilizou a titulação potenciométrica de uma quantidade conhecida de ácido forte com base forte. Nesta titulação o coeficiente de atividade é mantido constante, fazendo com que a força iônica do meio permaneça constante pela adição de uma quantidade conhecida de um eletrólito neutro.

O método foi baseado no sistema de determinação da concentração hidrogeniônica desenvolvido por Biedermann e Sillén⁷⁹, onde relaciona-se o potencial medido à $[H^+]$ pelas equações:

$$E = E^{\circ}_a + 59,16 \log[H^+] + E_j \quad (1)$$

$$E = E^{\circ}_b - 59,16 \log[OH^-] + E_j \quad (2)$$

$$E_j = j_H[H^+] + j_{OH}[OH^-] \quad (3)$$

onde E°_a e E°_b referem-se ao potencial formal padrão do lado ácido e básico da titulação,

E_j refere-se ao potencial da junção líquida

j_H e j_{OH} são constantes características do meio iônico.

Assim, para determinar os valores de E°_a , E°_b , j_H e j_{OH} titulou-se potenciometricamente, com solução padrão de NaOH, uma quantidade conhecida de solução de HCl, mantendo a força iônica constante em 0,10 mol/l pela adição de KCl.

2.3.2.1 - Determinação do volume de equivalência da titulação do ácido forte

A titulação potenciométrica de uma quantidade de HCl, com concentração C_{HCl} e com volume V_0 , por uma base forte, NaOH de concentração C_b , produz uma curva de titulação com pares de pontos de volume de titulante adicionado, e potencial lido para cada adição (V,E).

O volume de equivalência da titulação é determinado pelo método de Gran¹² através do gráfico obtido ao graficar a função de Gran

$$FGA = (V_0+V)10^{E/59,16} \quad (4)$$

em função do volume de titulante adicionado, para a região da curva de titulação anterior ao ponto de equivalência.

Para a região da curva posterior ao ponto de equivalência traça-se o gráfico da função de Gran

$$FGB = (V_0+V)10^{-E/59,16} \quad (5)$$

em função do volume de titulante adicionado.

O volume de equivalência da titulação é dado pelo ponto onde as duas retas obtidas anteriormente interceptam o eixo das abscissa.

A figura 1 mostra a forma do gráfico obtido pela aplicação do método de Gran¹² aos dados da titulação de ácido clorídrico com hidróxido de sódio, mostrados na tabela I. As funções de Gran¹² são dadas pelas funções FGA e FGB referentes às equações (6) e (7), respectivamente.

A curva "A" corresponde à curva de titulação obtida ao graficar-se potencial em função do volume de titulante adicionado. FGAe FGB são as funções de Gran para o lado ácido e básico, respectivamente.

Tabela I - Titulação de 24,95 ml de ácido clorídrico com hidróxido de sódio 0,1342 mol/l. Valores de f.e.m medidos com o eletrodo de vidro tipo Ross Orion 810100 e eletrodo de calomelano Metrohn EA 121 como referência.

V(ml)	E(mV)	FGA. 10^{-9}	V(ml)	E(mV)	FGB. 10^{-2}
0,000	494,5	5,698	1,900	105,4	0,004439
0,100	492,9	5,375	2,000	-6,4	0,3457
0,200	491,3	5,071	2,100	-24,3	0,6964
0,300	489,7	4,784	2,200	-34,7	1,048
0,400	487,9	4,478	2,300	-42,0	1,397
0,500	486,0	4,175	2,400	-47,6	1,744
0,600	484,0	3,877	2,500	-52,2	2,093
0,700	481,9	3,587	2,600	-56,1	2,445
0,800	479,5	3,280	2,700	-59,4	2,791
0,900	476,9	2,976	2,800	-62,3	3,135
1,000	474,2	2,689	2,900	-64,9	3,482
1,100	471,0	2,384	3,000	-67,3	3,836
1,200	467,4	2,080	3,100	-69,4	4,178
1,300	463,4	1,787	3,200	-71,4	4,532
1,400	458,6	1,488	3,300	-73,1	4,860
1,500	452,6	1,183	3,400	-74,8	5,210
1,600	445,0	0,8831	3,500	-76,4	5,565
1,700	434,2	0,5822	3,600	-77,8	5,897
1,800	415,3	0,2800	3,700	-79,1	6,225
			3,800	-80,4	6,571
			3,900	-81,6	6,909
			4,000	-82,8	7,264

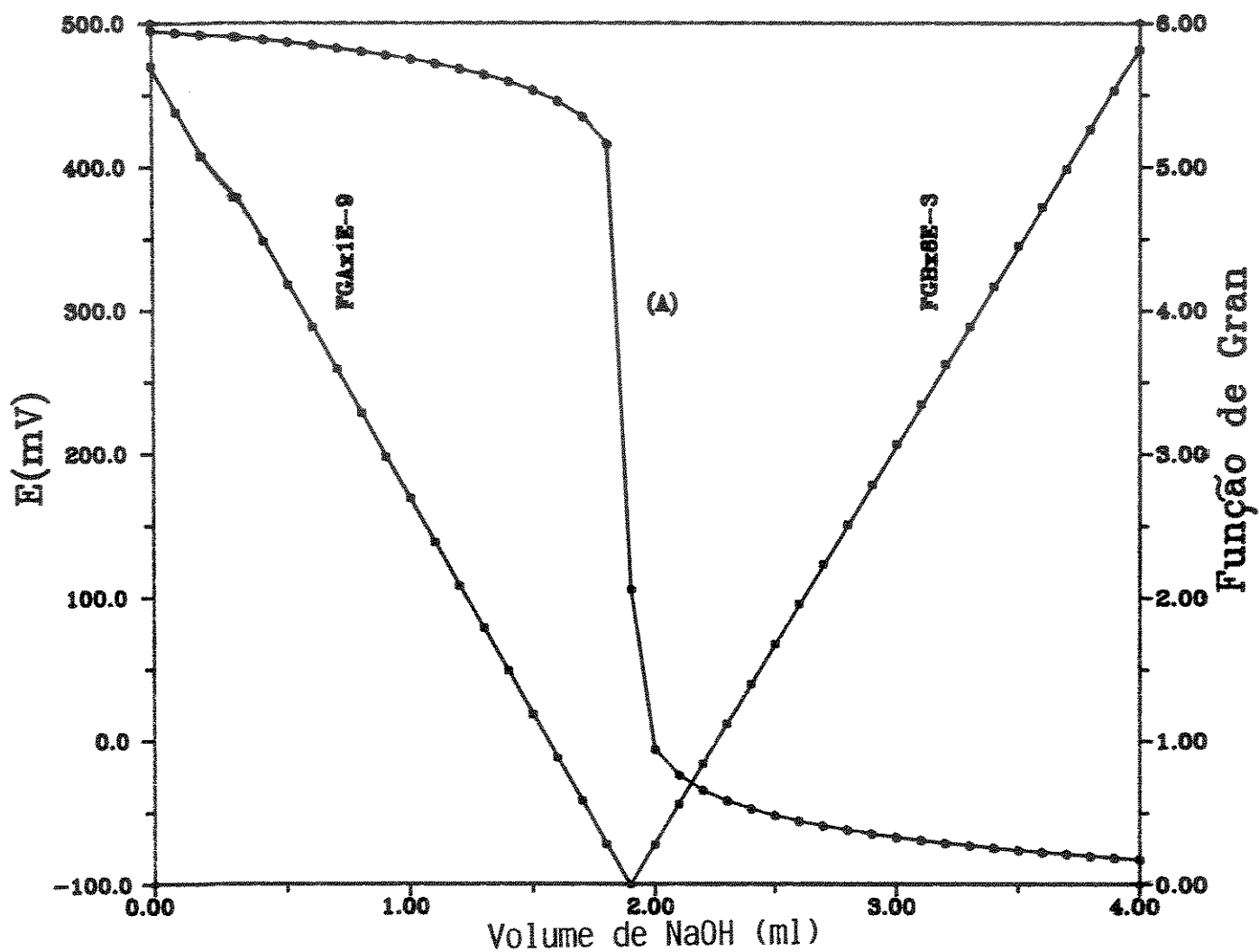


Figura 1 - Gráfico obtido para a titulação potenciométrica de 24,95 ml de ácido clorídrico com hidróxido de sódio 0,1342 mol/l.

(A) - Curva de titulação obtido ao graficar-se potencial em função do volume de base.

FGA e FGB - Funções de Gran para o lado ácido e básico respectivamente.

2.3.2.2 - Determinação dos parâmetros E^0_a e j_H

A concentração hidrogeniônica para pontos localizados antes do ponto de equivalência pode ser determinada pela relação:

$$[H^+] = \frac{(V_{eq}-V)}{(V_0+V)} \quad (6)$$

onde V_{eq} é o volume de equivalência determinado pelo método de Gran¹².

Assim, de posse dos valores da concentração hidrogeniônica para cada ponto da curva de titulação, determina-se através da equação (1) o valor do termo $E-59,16\log[H^+]$. O gráfico deste termo em função de $[H^+]$ fornece uma curva cuja inclinação da parte linear fornece o valor de j_H , e a extrapalação desta parte linear ao eixo das ordenadas fornece o valor de E^0_a .

Na tabela II são mostrados os valores de E , $[H^+]$ e $E-59,16\log[H^+]$ para os dados da titulação da tabela I, correspondente ao gráfico da figura 1. A figura 2 ilustra a aplicação deste método na determinação de E^0_a e j_H para os dados da tabela II.

Tabela II - Valores de E(mV), $E-59,16\log[H^+]$ e $[H^+]$ obtidos ao aplicar as equações (6) e (1) aos dados da tabela I.

V(ml)	E(mV)	$[H^+]$	$E-59,16\log[H^+]$
0,000	494,5	$1,020 \times 10^{-2}$	612,3
0,100	492,9	$9,624 \times 10^{-3}$	612,2
0,200	491,3	$9,052 \times 10^{-3}$	612,2
0,300	489,7	$8,484 \times 10^{-3}$	612,2
0,400	487,9	$7,921 \times 10^{-3}$	612,2
0,500	486,0	$7,363 \times 10^{-3}$	612,2
0,600	484,0	$6,808 \times 10^{-3}$	612,2
0,700	481,9	$6,259 \times 10^{-3}$	612,3
0,800	479,5	$5,713 \times 10^{-3}$	612,2
0,900	476,9	$5,172 \times 10^{-3}$	612,2
1,000	474,2	$4,635 \times 10^{-3}$	612,3
1,100	471,0	$4,101 \times 10^{-3}$	612,2
1,200	467,4	$3,573 \times 10^{-3}$	612,2
1,300	463,4	$3,048 \times 10^{-3}$	612,2
1,400	458,6	$2,527 \times 10^{-3}$	612,3
1,500	452,6	$2,010 \times 10^{-3}$	612,1
1,600	445,0	$1,496 \times 10^{-3}$	612,1
1,700	434,2	$9,872 \times 10^{-4}$	612,0
1,800	415,3	$4,817 \times 10^{-4}$	611,5

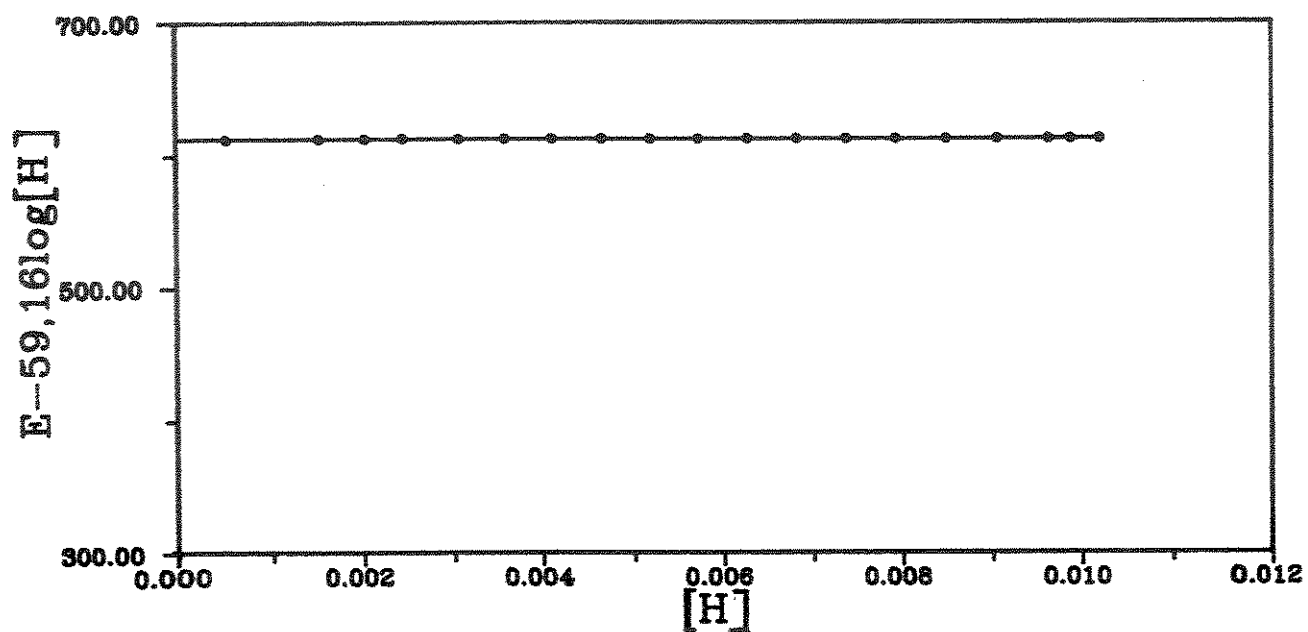


Figura 2 - Gráfico obtido pela aplicação das equações (1) e (6) aos dados da tabela 1. Dados mostrados na tabela II.

2.3.2.3 - Determinação dos parâmetros E_{ob} e j_{OH}

A determinação de E_{ob} e j_{OH} segue o mesmo princípio utilizado na determinação de E_{oa} e j_H . Assim, para os pontos posteriores ao volume de equivalência da titulação, calculamos os valores da concentração de íons hidroxilas através da equação:

$$[OH^-] = \frac{(V - V_{eq})}{(V_o + V)} \quad (7)$$

Após a determinação do valor da concentração dos íons hidroxila, determinamos através da equação (2) o valor do termo $E + 59,16 \log[OH^-]$. Assim, o gráfico deste termo em função de $[OH^-]$ fornece uma curva cuja parte linear fornece j_{OH} , através da inclinação e E_{ob} , através da intercepção com o eixo das ordenadas.

A figura 3 exemplifica a determinação dos valores de E_{ob} e j_{OH} pela aplicação das equações (2) e (7) aos dados da tabela I. A tabela III fornece os valores de $E(mV)$, $E + 59,16 \log[OH^-]$ e $[OH^-]$ obtidos por este método.

Tabela III - Valores de $[\text{OH}^-]$ e $E+59,16\log[\text{OH}^-]$ obtidos ao aplicar as equações (2) e (7) aos dados da tabela I.

V(ml)	E(mV)	$[\text{OH}^-]$	$E+59,16\log[\text{OH}^-]$
1,900	105,4	$2,000 \times 10^{-5}$	-172,6
2,000	-6,4	$5,180 \times 10^{-4}$	-200,8
2,100	-24,3	$1,012 \times 10^{-3}$	-201,5
2,200	-34,7	$1,503 \times 10^{-3}$	-201,7
2,300	-42,0	$1,990 \times 10^{-3}$	-201,8
2,400	-47,6	$2,473 \times 10^{-3}$	-201,8
2,500	-52,2	$2,953 \times 10^{-3}$	-201,9
2,600	-56,1	$3,430 \times 10^{-3}$	-201,9
2,700	-59,4	$3,903 \times 10^{-3}$	-201,9
2,800	-62,3	$4,373 \times 10^{-3}$	-201,9
2,900	-64,9	$4,839 \times 10^{-3}$	-201,9
3,000	-67,3	$5,302 \times 10^{-3}$	-201,9
3,100	-69,4	$5,761 \times 10^{-3}$	-201,9
3,200	-71,4	$6,218 \times 10^{-3}$	-201,9
3,300	-73,1	$6,671 \times 10^{-3}$	-201,8
3,400	-74,8	$7,121 \times 10^{-3}$	-201,8
3,500	-76,4	$7,568 \times 10^{-3}$	-201,9
3,600	-77,8	$8,011 \times 10^{-3}$	-201,8
3,700	-79,1	$8,452 \times 10^{-3}$	-201,7
3,800	-80,4	$8,889 \times 10^{-3}$	-201,7
3,900	-81,6	$9,324 \times 10^{-3}$	-201,7
4,000	-82,8	$9,755 \times 10^{-3}$	-201,8

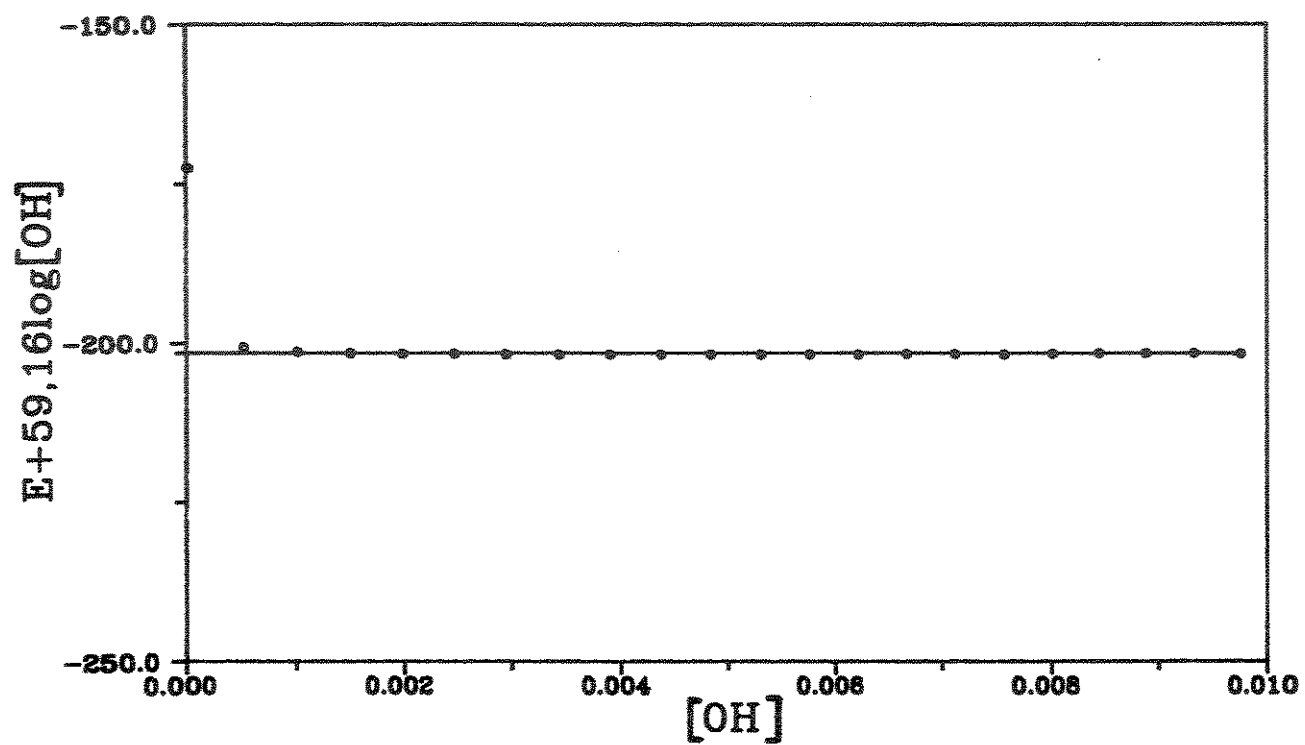


Figura 3 - Gráfico obtido pela aplicação das equações (2) e (7) aos dados da tabela 1. Dados mostrados na tabela III.

A tabela IV mostra os valores de E^0_a , E^0_b , j_H e j_{OH} obtidos pelo método de calibração utilizado.

Tabela IV - Valores de E^0_a , E^0_b , j_H e j_{OH} obtidos na calibração dos eletrodos.

E^0_a (mV)	E^0_b (mV)	j_H (mV/mol)	j_{OH} (mV/mol)
612,3	-201,9	0,000	0,000

2.3.2.4 Determinação do valor de pK_w

O valor de pK_w pode ser calculado com o uso dos valores de E^0_a e E^0_b através da relação⁷⁹:

$$pK_w = \frac{(E^0_a - E^0_b)}{59,16} \quad (8)$$

Para o nosso caso o valor obtido de pK_w foi de 13,763.

Segundo Perhson *et alii*³³, este é um dos melhores métodos para calibração de sistemas de eletrodos, principalmente quando se efetua medidas em larga faixa de pH. Perhson recomenda que, em trabalhos onde se deseja uma exatidão maior nas medidas, as titulações das amostras sejam realizadas no mesmo meio onde foi realizado a calibração, sem haver mudança dos eletrodos de um meio para outro. A transferência dos eletrodos de um meio para outro pode, segundo Perhson, acarretar variações nos valores de E^0_a e E^0_b na ordem de décimos de milivolts.

Assim, antes de cada titulação da amostra procedeu-se a titulação de uma quantidade conhecida de ácido forte com uma base forte.

2.4 Titulação de bases fracas

2.4.1 Titulação de acetato de sódio

Inicialmente efetuou-se a calibração dos eletrodos (eletrodo de vidro Metrohm EA-109 com o eletrodo de referência de calomelano saturado Metrohm EA-404, ou eletrodo combinado Metrohm EA-121 utilizando como solução interna do eletrodo de referência solução de KCl saturado ou solução de KCl 3,0 mol/l) com tampões NBS⁷⁷ de pH 4,008 e 6,865.

As titulações seguiram o seguinte procedimento:

A um volume V_0 do titulado (base fraca) foram adicionados V mililitros da solução titulante (ácido clorídrico), através de uma bureta, ao vaso de titulação efetuando-se a leitura de pH após cada adição.

A força iônica da solução foi mantida constante em 0,10 mol/l pela adição de KCl. As soluções tituladas foram mantidas a temperatura constante de $25^{\circ}\text{C} \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ pela circulação de água de um termostato Colora pela camisa do vaso de titulação.

A titulação foi conduzida sobre atmosfera de N_2 para evitar a contaminação pelo CO_2 atmosférico.

2.4.2 Titulação de azoteto de sódio

As titulações de azoteto de sódio foram realizadas utilizando dois procedimentos diferentes.

a) Inicialmente as titulações de azoteto de sódio

foram realizadas conforme procedimento descrito no item 2.4.1 .

b) No segundo procedimento foram introduzidas as seguintes modificações:

Inicialmente passou-se N_2 sobre a solução a ser titulada até os eletrodos e a solução titulada atingirem a temperatura de $25^{\circ}C \pm 0,1^{\circ}C$. A seguir lacrou-se o vaso de titulação e realizou-se a titulação com a aquisição de poucos pontos no decorrer de toda a titulação, com o objetivo de diminuir o tempo de titulação. Os demais detalhes experimentais seguem o descrito em 2.4.1 .

2.5 Titulação de mistura de ácido forte com ácidos fracos

As titulações das misturas de ácido forte com ácidos fracos seguiram o seguinte procedimento:

Inicialmente os eletrodos foram calibrados pelo método da titulação de uma solução de ácido forte com base forte como descrito em 2.3, ou com soluções tampões NBS⁷⁷ .

A um volume V_0 do titulado (mistura de ácido forte com ácidos fracos) foram adicionados V mililitros da solução titulante (solução padrão de NaOH livre de CO_2), através de uma bureta, ao vaso de titulação efetuando-se a leitura de potencial. A força iônica das soluções tituladas foram mantidas constantes em 0,10 mol/l pela adição de KCl. Todas as titulações foram efetuadas à temperatura constante de $25^{\circ}C \pm 0,1^{\circ}C$.

As titulações foram conduzidas sobre atmosfera de N_2 para evitar a contaminação de CO_2 atmosférico.

2.6 Titulação de substâncias húmicas

2.6.1 Soluções de ácido húmico comercial

A solução de ácido húmico 2% foi preparada com ácido húmico marca Aldrich dissolvido em uma solução de NaOH 0,05 mol/l em KCl 0,10 mol/l.

As titulações das soluções de ácido húmico seguiram o seguinte procedimento:

Inicialmente realizou-se a calibração dos eletrodos pela titulação de uma alíquota de solução 0,10 mol/l de ácido clorídrico com solução padrão de NaOH como descrito em 2.3.2..

Um volume V_0 da solução de ácido húmico 2% foi adicionado numa cela de titulação e o seu pH foi ajustado próximo ao valor de 2,0, pela adição de HCl 0,10 mol/l.

A titulação potenciométrica foi realizada com o auxílio de um titulador potenciométrico automatizado desenvolvido por Godinho e Reis⁸⁰. Este titulador controla a adição do titulante e guarda em sua memória as leituras de potencial para cada adição de titulante. Ao final da titulação, os valores de potencial foram transferidos para um microcomputador onde foram tratados pelo método linear por nós utilizados.

2.6.2 Titulações de ácidos húmico e fúlvico

As amostras de ácidos húmico e fúlvico e a mistura de ambos nos foi fornecida pelo Centro de Energia Nuclear na Agricultura - Piracicaba - CENA-USP.

A extração destas substâncias seguiu o seguinte procedimento:

a) A amostra inicial de 200 gramas de solo foi passada em peneira de 0,5 mm.

b) Dividiu-se a amostra em 8 tubos e adicionou-se uma solução extratora de NaOH 0,10 mol/l em $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 0,10mol/l. Agitou-se os tubos por 2 horas e centrifugou-se. Esta operação foi repetida até ter sido utilizado 2 litros da solução extratora.

c) Dividiu-se os dois litros da solução obtida em tubos de centrifuga e acrescentou-se a cada um, 1,0 grama de Na_2SO_4 . A solução foi deixada em agitação por meia hora, em repouso por uma noite e a seguir centrifugada.

d) Separou-se 1,0 litro da solução obtida contendo a mistura de ácido húmico com ácido fúlvico.

e) O restante foi acidificado até pH 2,0 obtendo-se o ácido húmico como precipitado e o ácido fúlvico na parte solúvel.

As amostras de ácido fúlvico, ácido húmico e a mistura dos ácidos húmico e fúlvico foram filtradas com filtro de porosidade de 0,45 μm . O filtrado obtido foi passado em uma coluna de resina catiônica Amberlite IR-120 na forma ácida para extrair metais presentes.

As amostras foram tituladas em presença de KCl 0,10 mol/l segundo o procedimento descrito no item 2.6.1.

3 - Métodos Lineares Estudados:

3.1 - Titulação potenciométrica de bases fracas

O método linear empregado em titulações potenciométricas de bases fracas para a determinação simultânea do volume de equivalência e constante de dissociação foi baseado nas equações desenvolvidas por Ingmann e Still¹⁵ e Hofstee¹³, onde são empregadas equações completas de balanceamento de massa e condição de eletroneutralidade.

Para a titulação de uma base fraca, BOH com concentração C_b , por um ácido forte HA de concentração C_a temos:

a) Condição de eletroneutralidade expressa em moles/l:

$$[B^+] + [H^+] = [A^-] + [OH^-] \quad (1)$$

b) Balanço de massa expresso em moles/l:

$$C_b = [BOH] + [B^+] \quad (2)$$

c) Constante de dissociação da base:

$$K_b = \frac{[B^+][OH^-]}{[BOH]} \quad (3)$$

d) Produto iônico da água:

$$K_v = [H^+][OH^-] \quad (4)$$

e) Concentração do íon A^- em moles/l

$$[A^-] = \frac{C_a V}{(V_o + V)} \quad (5)$$

onde,

V_o = Volume inicial da titulação

V = Volume de titulante adicionado

Substituindo as equações de (2) a (5) em (1) e

considerando que no ponto de equivalência da titulação o volume de equivalência será dado por: $V_{eq} = \frac{V_0 C_b}{C_a}$

e rearranjado os termos obtém-se:

$$\frac{(V_0 + V)([OH^-] - [H^+])}{C_a} + V = -\left(V + \frac{(V_0 + V)([OH^-] - [H^+])}{C_a}\right) \frac{[OH^-]}{K_b} + V_{eq} \quad (6)$$

A constante de hidrólise da base fraca, K_b , e o volume de equivalência, V_{eq} , da titulação podem ser obtidos simultaneamente fazendo uso da equação (6). A reta obtida ao plotar $\left(V + \frac{(V_0 + V)([OH^-] - [H^+])}{C_a}\right)$ nas ordenadas em função de $\left(V + \frac{(V_0 + V)([OH^-] - [H^+])}{C_a}\right) [OH^-]$ nas abscissas, fornece o volume de equivalência, V_{eq} , a partir da interseção da reta com o eixo das ordenadas e a constante de dissociação da base, K_b , a partir do coeficiente angular da reta.

A equação (6) foi aplicada à curva de titulação da base fraca, com auxílio do método da regressão linear que nos fornece o volume de equivalência da titulação e a constante de dissociação simultaneamente. O programa de computador em linguagem BASIC, denominado ACBA, desenvolvido para este método linear foi utilizado no micro computador CP-500 da Prologica acoplado a uma impressora P-720 do mesmo fabricante.

3.2 - Titulação potenciométrica de misturas de ácido forte com ácidos fracos

O segundo método de linearização de curvas de titulações potenciométricas estudado foi desenvolvido por Godinho e Aleixo⁴⁶. O método, aplicado à titulações de misturas de um ácido forte com vários ácidos fracos, é baseado nas funções de Gran modificadas desenvolvidas por Seymour et alii³⁷. O número de funções de Gran modificadas utilizadas nos cálculos dependem do número de ácidos fortes e fracos contidos na mistura titulada.

Assim, para a titulação potenciométrica, com uma base forte BOH de concentração C_b moles/l, de uma mistura de um ácido forte HAO cuja concentração é C_{HAO} com "N" ácidos fracos HAn ($n = 1 \dots N$) com concentrações C_{HAn} ($n = 1 \dots N$) temos:

a) Constante de dissociação dos "N" ácidos:

$$K_{HAn} = \frac{[H^+][An^-]}{[HAn]} \quad n = 1 \dots N \quad (7)$$

b) Balanço de massa para o ácido forte:

$$C_{HAO} = \frac{(V_{HAO}C_b)}{V_o+V} = [Ao^-] \quad (8)$$

c) Balanço de massa para os "N" ácidos fracos:

$$C_{HAn} = \frac{(V_{HAn}-V_{HAn-1})}{V_o+V} = [HAn] + [An^-] \quad (9)$$

d) Para o íon B^+ temos:

$$[B^+] = \frac{(VC_b)}{V_o+V} \quad (10)$$

e) Como condição de eletroneutralidade temos:

$$[B^+] + [H^+] = [OH^-] + [Ao^-] + \sum_{n=1}^N [An^-] \quad (11)$$

f) Produto iônico da água:

f) Produto iônico da água:

$$K_v = [H^+][OH^-] \quad (12)$$

Assim substituindo-se as equações (7), (8), (9), (10) e (12) na equação (11) e reorganizando-se os termos obtém-se:

$$F_{HAO} = V_{HAO}C_b - VC_b = ([H^+] - [OH^-])(V_o + V) - \sum_{n=1}^N (V_{HAN} - V_{HAN-1})C_b B_n \quad (13)$$

que é a função de Gran modificada para o ácido forte, HAO.

$$\text{Onde } B_n = \frac{K_{HAN}}{K_{HAN} + [H^+]} \quad n = 1 \dots N \quad (14)$$

O gráfico de F_{HAO} em função do volume de titulante adicionado (V) fornece uma reta, cujo coeficiente angular é a concentração da base forte utilizada como titulante e a interseção com o eixo das abscissas fornece o volume de equivalência para o ácido forte HAO.

Para os ácidos fracos HAN podemos obter "N" equações, semelhantes à equação (13), pela substituição das equações (7), (8), (9), (10) e (12) em (11) e reorganizando os termos obtendo-se:

$$\begin{aligned} F_{HAN} = V_{HAN}K_{HAN} - VK_{HAN} = & ([H^+] - [OH^-])(V_o + V) \frac{K_{HAN} + [H^+]}{C_b} + \\ & (K_{HAN} + [H^+]) \sum_{n=1}^{n-1} (V_{HAN} - V_{HAN-1})B_n + (K_{HAN} + [H^+]) \sum_{n+1}^N (V_{HAN} - V_{HAN-1})B_n + \\ & (V - V_{HAO})(K_{HAN} + [H^+]) + (V_{HAN-1} - V_{HAO})K_{HAN} ; n = 1 \dots N \end{aligned} \quad (15)$$

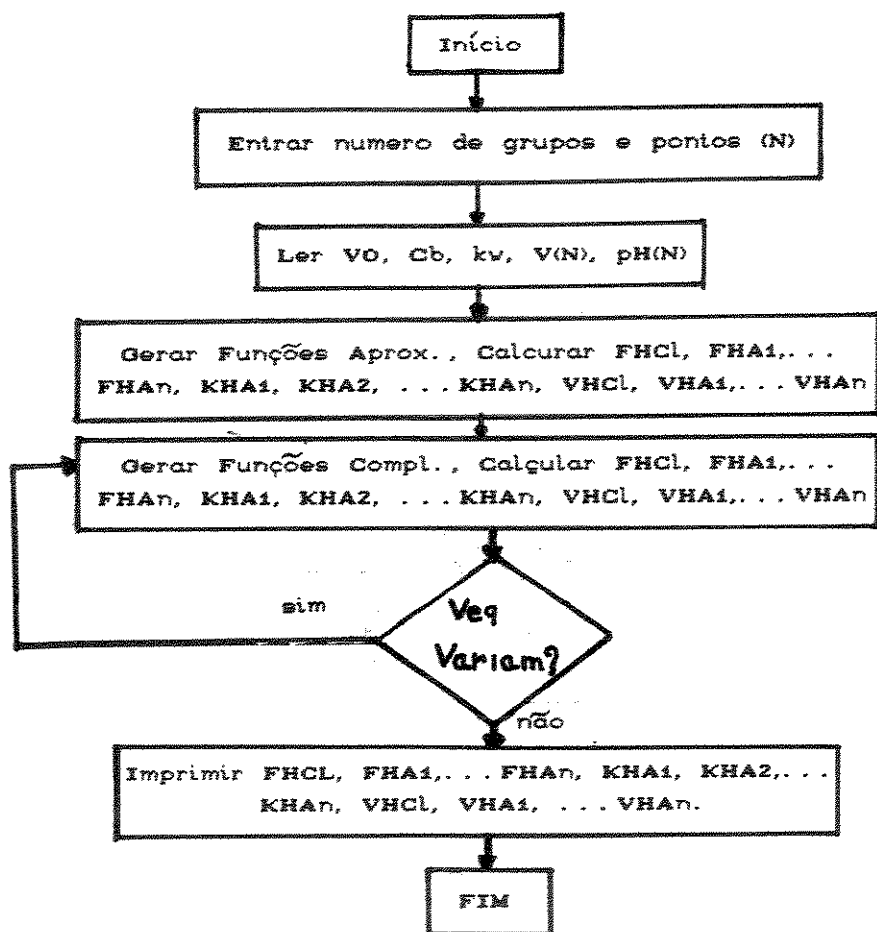
que é a função de Gran modificada para os "N" ácidos fracos. Na equação (15) para cada valor de "n" obtém-se uma função de Gran modificada denominada de F_{HAN} . Os gráficos das "N" F_{HAN} em função do volume de titulante adicionado nos fornecem "N" constantes de dissociação K_{HAN} , para os "N" ácidos fracos da mistura titulada, através da inclinação das "N" retas obtidas. Os "N" volumes de equivalência, V_{HAN} , para os "N" ácidos são obtida pelas interseções

das "N" retas obtidas com o eixo das abscissas.

As equações (13) e (15) foram utilizadas no desenvolvimento do novo programa de computador em linguagem BASIC denominado MIXAC. Este programa gera o número de funções de Gran modificadas requeridas para o processamento dos dados das misturas tituladas, não necessitando de alterações no programa para um número maior de ácidos fracos.

A estrutura do novo programa pode ser vista no diagrama mostrado na figura 4.

Figura 4 - Diagrama em bloco do novo programa utilizando as novas equações.



Assim, segundo o diagrama, fornece-se inicialmente ao programa o número de ácidos fracos que se deseja calcular (N) e o número de pontos da curva de titulação (M). A seguir, o programa procede a leitura dos valores aproximados de K_{HA_n} ($n=1\dots N$), e dos pontos da curva de titulação ($V(J), PH(J)$; $J=1\dots M$).

Nesta etapa são fornecidos ao programa as regiões da curva de titulação que serão utilizadas para os cálculos aproximados de V_{HA_n} e K_{HA_n} . A primeira região escolhida corresponde ao ácido forte HA_0 , onde são utilizados para o cálculo os três primeiros pontos da curva de titulação. O cálculo aproximado com estes três pontos fornece um valor aproximado de V_{HA_0} .

Para o primeiro ácido fraco HA_1 são escolhidos os três pontos da curva de titulação imediatamente superiores a V_{HA_0} , calculando-se assim o valor aproximado de V_{HA_1} e K_{HA_1} . Aplicando-se este procedimento são calculados os valores aproximados do volume de equivalência e da constante de dissociação para os ácidos presentes na mistura citada.

De posse de todo os dados necessários o programa passa ao processamento dos dados, inicialmente calculando valores aproximados de V_{HA_n} e K_{HA_n} ($n=1\dots N$). As equações utilizadas nesta etapa são os primeiros termos do lado direito das equações (13) e (15).

Na segunda etapa do cálculo, os valores aproximados são lançados nas equações completas. A escolha das regiões da curva de titulação utilizadas para os cálculos dos valores de V_{HA_0} , V_{HA_1} e K_{HA_1} seguem outro procedimento.

Inicialmente, para o ácido forte, são utilizados

todos os pontos da curva de titulação compreendendo a região entre o início da titulação a valores próximos ao valor de V_{HA0} calculado anteriormente.

A região de pontos da curva de titulação utilizado para o cálculo dos demais ácidos presentes na mistura se situa entre os valores de $\{V_{HAN-1} + \frac{(V_{HAN} - V_{HAN-1})}{2}\}$ e V_{HAN} .

Assim, por exemplo, a faixa de pontos da curva de titulação escolhida para o cálculo de V_{HA1} e K_{HA1} compreende os pontos entre $\{V_{HA0} + \frac{(V_{HA1} - V_{HA0})}{2}\}$ e V_{HA1} .

O procedimento de escolha das regiões da curva de titulação citada acima foi aplicado a todos os cálculos no sentido de uniformizar a forma de processamento dos dados.

Na segunda etapa dos cálculos os valores aproximados de V_{HAN} e K_{HAN} , são lançados nas equações completas entrando em um processo iterativo de cálculos sucessivos de V_{HAN} e K_{HAN} , até que a diferença relativa entre os valores de duas interações consecutivas dos valores de V_{HAN} sejam inferiores a 10^{-5} .

Cumprida esta etapa, o programa imprime os valores finais de V_{HAN} e K_{HAN} e os valores de F_{HAN} e $V(j)$.

4 - Titulação de bases fracas

4.1 - Introdução

O primeiro método de linearização de curvas de titulações potenciométricas por nós estudado baseia-se no uso da equação (6). Este método aplica-se à titulação de bases fracas, sendo possível determinar, simultaneamente, o volume de equivalência da titulação e a constante de dissociação da espécie titulada.

O método de linearização foi aplicado a titulações potenciométricas de duas bases fracas, o íon acetato e o íon azoteto cujas constantes de dissociação são da ordem de 10^{-10} .

Curvas de titulações potenciométricas de bases muito fracas não apresentam ponto de inflexão bem definido, dificultando a localização do volume de equivalência da titulação. Outro fator que influencia a localização do volume de equivalência da titulação é a diminuição da concentração da espécie titulada. Em soluções muito diluídas o ponto de inflexão não existe, impossibilitando a determinação do volume de equivalência por métodos que relacionam o ponto final da titulação com o ponto de inflexão da curva de titulação potenciométrica.

Os métodos gráficos lineares, por serem baseados em tratamento matemático de equações derivadas do balanceamento de massa e condição de eletroneutralidade, sofrem menos influência dos fatores citados anteriormente.

Assim, determinamos o limite mínimo de concentração

onde foi possível aplicar o método linear baseado na equação (6) para a determinação do volume de equivalência de titulações potenciométricas de bases fracas, simultaneamente com suas constantes de dissociação.

4.2 - Resultados e Discussão

4.2.1 - Titulação do íon acetato

As soluções de acetato de sódio, com concentrações variáveis entre 10^{-1} mol/l a 5×10^{-5} mol/l, foram tituladas com soluções de ácido clorídrico em força iônica 0,10 mol/l. Os eletrodos utilizados foram o de vidro Metrohm EA-109 e o de referência de calomelano saturado Metrohm EA-404.

A figura 5 mostra as curvas obtidas para as titulações das soluções de acetato de sódio em cinco concentrações diferentes. As curvas de titulação para soluções com concentração inferior a 10^{-3} mol/l não apresentam ponto de inflexão.

Os dados para as curvas das titulações de 1 a 5 da figura 5 são mostrados nas tabelas V, VII, XIX, XI e XIII respectivamente. Nestas tabelas são mostrados as colunas "V(ml)" referentes ao volume de titulante adicionado e o "pH" lido para cada ponto das curvas de titulações.

Nas tabelas VI, VIII, X, XII e XIV são mostrados os resultados obtidos pela aplicação do método linear baseado na equação (6) e pelo método linear desenvolvido por Ingman e Still¹⁵ aos dados das tabelas V, VII, XIX, XI e XIII

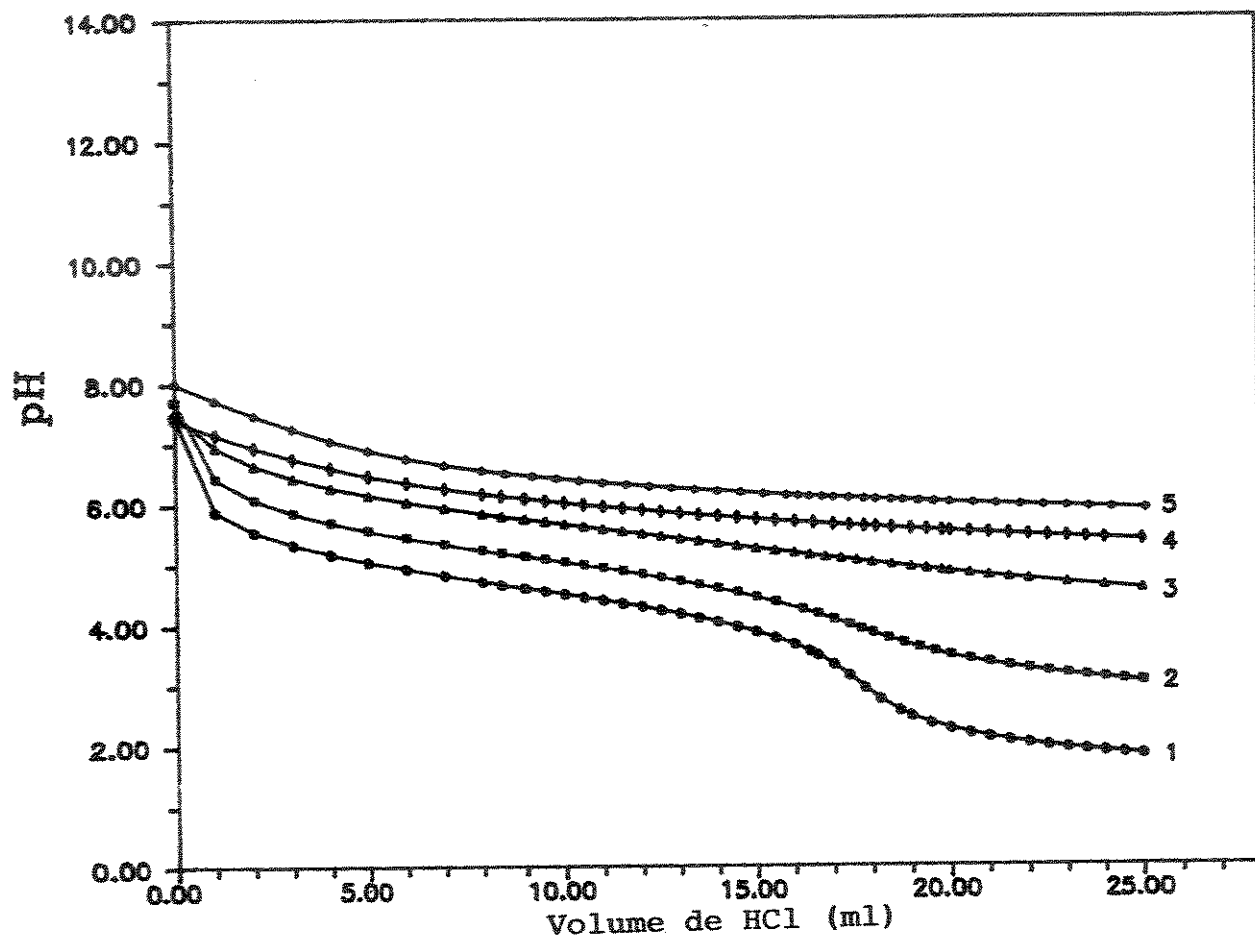


Figura 5 - Curvas obtidas para a titulação de acetato de sódio em cinco concentrações diferentes. As curvas de 1 A 5 referem-se aos dados das tabelas V, VII, XIX, XI e XIII. As curvas 2, 3, 4 e 5 foram deslocadas nos seus valores de pH em 0,5, 1, 1 e 1,5 unidades de pH respectivamente.

Nestas tabelas as colunas especificadas por "X" e "Y" referem-se a aplicação do método linear baseado na equação (6). O método linear desenvolvido por Ingman e Still¹⁵ é representado nestas tabelas pelas colunas "Veq-V" e "V".

As figuras 6, 7, 8, 9 e 10 mostram os gráficos obtidos pela aplicação dos dois métodos lineares citados anteriormente aos dados das tabelas V, VII, XIX, XI e XIII. Nestes gráficos a curva "A" é obtida graficando-se pH em função do volume de titulante. A curva "C" é obtida pela aplicação do método linear por nós estudado, graficando-se "Y" em função de "X". A curva "B" é a curva obtida pela aplicação do método linear desenvolvido por Ingman e Still¹⁵ ao graficar "Veq-V" em função do volume de titulante adicionado.

O método linear baseado na equação (6) fornece o volume de equivalência pela interseção da curva "B" com o eixo das ordenadas. A constante de dissociação do íon acetato é obtida através da inclinação da reta "B", que fornece $\frac{-1}{K_b}$.

O método linear desenvolvido por Ingman e Still¹⁵ nos fornece o valor do volume de equivalência pela interseção da curva "C" com o eixo das abscissas e como inclinação desta curva o valor -1. O valor da constante de dissociação utilizado para a aplicação deste método foi obtido a partir do método linear por nós estudado.

Tabela V - Dados para a curva de titulação de 20,07 ml de acetato de sódio $9,348 \times 10^{-2}$ mol/l com ácido clorídrico 0,1058 mol/l.

V(ml)	pH	V(ml)	pH
0,00	7,437	16,20	3,601
1,00	5,867	16,40	3,543
2,00	5,535	16,60	3,477
3,00	5,325	16,80	3,404
4,00	5,164	17,00	3,319
5,00	5,033	17,20	3,233
6,00	4,916	17,40	3,138
7,00	4,811	17,60	3,031
8,00	4,706	17,80	2,931
8,50	4,654	18,00	2,828
9,00	4,603	18,20	2,738
9,50	4,553	18,40	2,655
10,00	4,504	18,70	2,546
10,50	4,452	18,80	2,513
11,00	4,399	19,00	2,459
11,50	4,346	19,50	2,341
12,00	4,291	20,00	2,248
12,50	4,232	20,50	2,173
13,00	4,172	21,00	2,110
13,50	4,105	21,50	2,057
14,00	4,035	22,00	2,010
14,50	3,955	22,50	1,969
15,00	3,870	23,00	1,932
15,50	3,768	23,50	1,898
15,70	3,724	24,00	1,869
15,90	3,678	24,50	1,843
16,00	3,654	25,00	1,813

Tabela VI - Dados referente à aplicação dos métodos lineares baseado na equação (6) e desenvolvido por Ingman e Still¹⁵ aos dados da tabela V.

Veq esperado = 17,73 ml

Veq encontrado = 17,63 ml

pKa encontrado = 4,503

V(ml)	pH	Veq-V	X	Y
9,00	4,603	8,673	$4,774 \times 10^{-9}$	8,992
9,50	4,553	8,157	$4,491 \times 10^{-9}$	9,491
10,00	4,504	7,667	$4,223 \times 10^{-9}$	9,989
10,50	4,452	7,139	$3,933 \times 10^{-9}$	10,488
11,00	4,399	6,616	$3,647 \times 10^{-9}$	10,986
11,50	4,346	6,119	$3,374 \times 10^{-9}$	11,484
12,00	4,291	5,621	$3,101 \times 10^{-9}$	11,981
12,50	4,232	5,105	$2,820 \times 10^{-9}$	12,478
13,00	4,172	4,618	$2,554 \times 10^{-9}$	12,975
13,50	4,105	4,101	$2,272 \times 10^{-9}$	13,470
14,00	4,035	3,610	$2,005 \times 10^{-9}$	13,964
14,50	3,955	3,095	$1,726 \times 10^{-9}$	14,456
15,00	3,870	2,615	$1,468 \times 10^{-9}$	14,946
15,50	3,768	2,109	$1,198 \times 10^{-9}$	15,431
15,70	3,724	1,916	$1,096 \times 10^{-9}$	15,623
15,90	3,678	1,729	$9,979 \times 10^{-10}$	15,814
16,00	3,654	1,636	$9,499 \times 10^{-10}$	15,909
16,20	3,601	1,443	$8,507 \times 10^{-10}$	16,097
16,40	3,543	1,250	$7,529 \times 10^{-10}$	16,281
16,60	3,477	1,050	$6,539 \times 10^{-10}$	16,461
16,80	3,404	0,8501	$5,586 \times 10^{-10}$	16,635
17,00	3,319	0,6409	$4,638 \times 10^{-10}$	16,798
17,20	3,233	0,4501	$3,839 \times 10^{-10}$	16,952
17,40	3,138	0,2552	$3,110 \times 10^{-10}$	17,090
17,60	3,031	0,04580	$2,447 \times 10^{-10}$	17,201
17,80	2,931	-0,1498	$1,954 \times 10^{-10}$	17,295

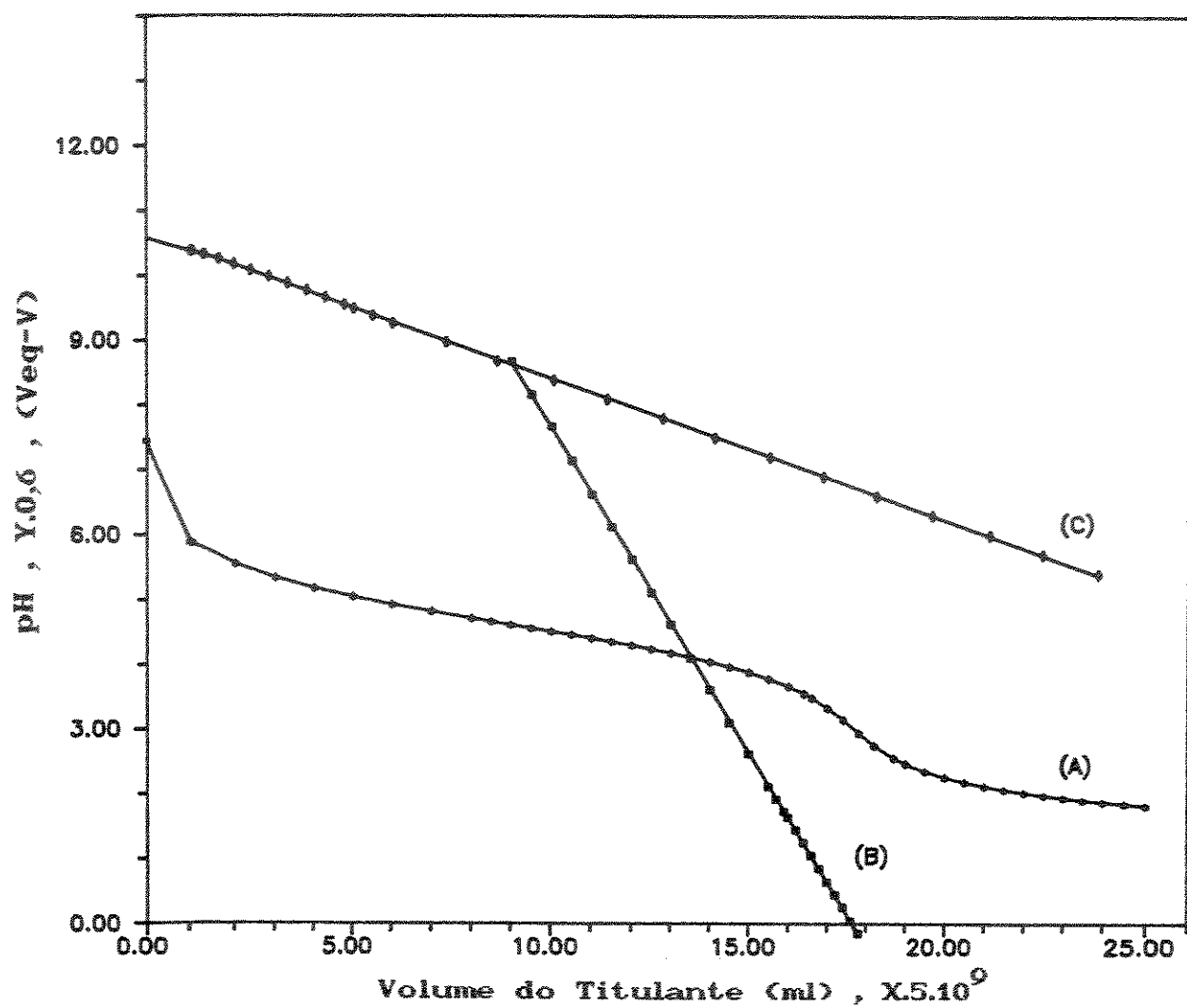


Figura 6 - Gráfico obtido pela aplicação dos métodos lineares baseado na equação (6) e desenvolvido por Ingman e Still¹⁵, aos dados da tabela V.
 (A) - Curva de titulação - pH versus V(ml).
 (B) - Método de Ingman e Still¹⁵.
 (C) - Referente à aplicação da equação (6).

Tabela VII - Dados para a curva de titulação de 20,07 ml de acetato de sódio $9,348 \times 10^{-3}$ mol/l com ácido clorídrico 0,1058 mol/l.

V(ml)	pH	V(ml)	pH
0,000	7,196	1,720	3,538
0,100	5,925	1,740	3,494
0,200	5,577	1,750	3,471
0,300	5,363	1,760	3,449
0,400	5,201	1,770	3,426
0,500	5,067	1,780	3,401
0,600	4,950	1,790	3,379
0,700	4,842	1,800	3,357
0,800	4,741	1,810	3,332
0,850	4,692	1,820	3,310
0,900	4,642	1,840	3,267
0,950	4,593	1,860	3,227
1,000	4,544	1,880	3,185
1,050	4,494	1,900	3,146
1,100	4,443	1,920	3,110
1,150	4,394	1,940	3,079
1,200	4,339	1,960	3,043
1,250	4,285	1,980	3,010
1,300	4,227	2,000	2,979
1,350	4,166	2,050	2,914
1,400	4,105	2,100	2,856
1,450	4,034	2,150	2,800
1,500	3,958	2,200	2,753
1,550	3,877	2,250	2,708
1,620	3,752	2,300	2,670
1,640	3,713	2,350	2,633
1,660	3,671	2,400	2,601
1,680	3,627	2,450	2,567
1,700	3,584	2,500	2,538

Tabela VIII - Dados referentes à aplicação dos métodos lineares baseado na equação (6) e desenvolvido por Ingman e Still¹⁵ aos dados da tabela VII.

pKa encontrado = 4,533

Veq esperado = 1,771 ml

Veq encontrado = 1,776 ml

V(ml)	pH	Veq-V	X	Y
0,800	4,741	0,9813	$5,805 \times 10^{-10}$	0,7957
0,850	4,692	0,9304	$5,508 \times 10^{-10}$	0,8452
0,900	4,642	0,8768	$5,196 \times 10^{-10}$	0,8946
0,950	4,593	0,8254	$4,898 \times 10^{-10}$	0,9439
1,000	4,544	0,7747	$4,603 \times 10^{-10}$	0,9932
1,050	4,494	0,7234	$4,306 \times 10^{-10}$	1,042
1,100	4,443	0,6719	$4,009 \times 10^{-10}$	1,091
1,150	4,394	0,6255	$3,742 \times 10^{-10}$	1,140
1,200	4,339	0,5725	$3,437 \times 10^{-10}$	1,189
1,250	4,285	0,5238	$3,159 \times 10^{-10}$	1,237
1,300	4,227	0,4732	$2,872 \times 10^{-10}$	1,286
1,350	4,166	0,4228	$2,588 \times 10^{-10}$	1,333
1,400	4,105	0,3763	$2,329 \times 10^{-10}$	1,381
1,450	4,034	0,3245	$2,045 \times 10^{-10}$	1,427
1,500	3,958	0,2737	$1,771 \times 10^{-10}$	1,473
1,550	3,877	0,2244	$1,514 \times 10^{-10}$	1,517
1,620	3,752	0,1566	$1,180 \times 10^{-10}$	1,576
1,640	3,713	0,1371	$1,089 \times 10^{-10}$	1,592
1,660	3,671	0,1167	$9,980 \times 10^{-11}$	1,607
1,680	3,627	0,09611	$9,099 \times 10^{-11}$	1,622
1,700	3,584	0,07660	$8,312 \times 10^{-11}$	1,635
1,720	3,538	0,05613	$7,535 \times 10^{-11}$	1,648
1,740	3,494	0,03694	$6,859 \times 10^{-11}$	1,660
1,750	3,471	0,02694	$6,528 \times 10^{-11}$	1,666
1,760	3,449	0,01742	$6,226 \times 10^{-11}$	1,672
1,770	3,426	0,007436	$5,923 \times 10^{-11}$	1,677
1,780	3,401	-0,003502	$5,607 \times 10^{-11}$	1,681

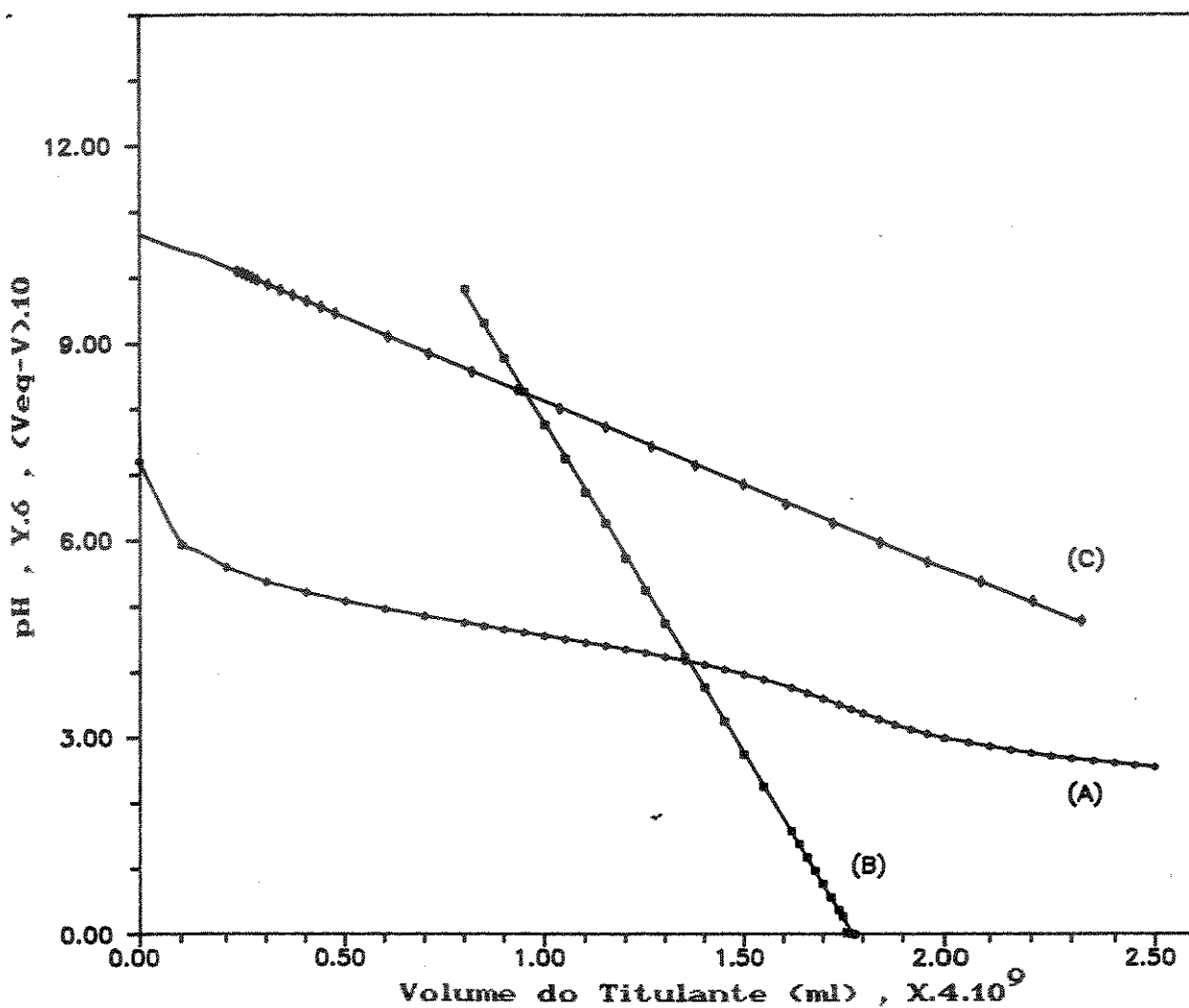


Figura 7 - Gráfico obtido pela aplicação dos métodos lineares baseado na equação (6) e desenvolvido por Ingman e Still¹⁵, aos dados da tabela VII.
 (A) - Curva de titulação - pH versus V(ml).
 (B) - Método de Ingman e Still¹⁵.
 (C) - Referente à aplicação da equação (6).

Tabela IX - Dados para a curva de titulação de 20,07 ml de acetato de sódio $9,348 \times 10^{-4}$ mol/l com ácido clorídrico $9,975 \times 10^{-3}$ mol/l.

V(ml)	pH	V(ml)	pH
0,000	6,496	1,640	4,134
0,100	5,924	1,660	4,118
0,200	5,619	1,680	4,102
0,300	5,413	1,700	4,087
0,400	5,254	1,720	4,071
0,500	5,128	1,740	4,055
0,600	5,016	1,760	4,040
0,700	4,916	1,780	4,023
0,800	4,822	1,800	4,007
0,850	4,779	1,850	3,969
0,900	4,735	1,860	3,969
0,950	4,694	1,870	3,953
1,000	4,652	1,880	3,945
1,050	4,611	1,890	3,938
1,100	4,571	1,900	3,930
1,150	4,530	1,920	3,915
1,200	4,489	1,940	3,901
1,250	4,450	1,960	3,886
1,300	4,410	1,980	3,871
1,350	4,370	2,000	3,856
1,400	4,330	2,050	3,822
1,450	4,289	2,100	3,786
1,500	4,248	2,150	3,754
1,550	4,207	2,200	3,723
1,600	4,168	2,300	3,663
1,620	4,151	2,400	3,610
		2,500	3,558

Tabela X - Dados referentes à aplicação dos métodos lineares baseado na equação (6) e desenvolvido por Ingman e Still aos dados da tabela IX.

pKa encontrado = 4,534

Veq esperado = 1,878 ml ; Veq encontrado = 1,892 ml

V(ml)	pH	Veq-V	X	Y
1,000	4,652	0,8934	$5,607 \times 10^{-10}$	0,9434
1,050	4,611	0,8426	$5,341 \times 10^{-10}$	0,9876
1,100	4,571	0,7935	$5,087 \times 10^{-10}$	1,031
1,150	4,530	0,7416	$4,822 \times 10^{-10}$	1,074
1,200	4,489	0,6896	$4,561 \times 10^{-10}$	1,117
1,250	4,450	0,6417	$4,326 \times 10^{-10}$	1,159
1,300	4,410	0,5918	$4,084 \times 10^{-10}$	1,200
1,350	4,370	0,5421	$3,849 \times 10^{-10}$	1,240
1,400	4,330	0,4925	$3,621 \times 10^{-10}$	1,279
1,450	4,289	0,4414	$3,392 \times 10^{-10}$	1,317
1,500	4,248	0,3905	$3,172 \times 10^{-10}$	1,353
1,550	4,207	0,3399	$2,961 \times 10^{-10}$	1,388
1,600	4,168	0,2925	$2,774 \times 10^{-10}$	1,422
1,620	4,151	0,2712	$2,691 \times 10^{-10}$	1,435
1,640	4,134	0,2500	$2,610 \times 10^{-10}$	1,448
1,660	4,118	0,2303	$2,538 \times 10^{-10}$	1,460
1,680	4,102	0,2106	$2,467 \times 10^{-10}$	1,473
1,700	4,087	0,1923	$2,403 \times 10^{-10}$	1,485
1,720	4,071	0,1724	$2,335 \times 10^{-10}$	1,497
1,740	4,055	0,1524	$2,267 \times 10^{-10}$	1,508
1,760	4,040	0,1339	$2,207 \times 10^{-10}$	1,520
1,780	4,023	0,1121	$2,137 \times 10^{-10}$	1,530
1,800	4,007	0,09176	$2,073 \times 10^{-10}$	1,540
1,850	3,969	0,04329	$1,931 \times 10^{-10}$	1,566
1,860	3,961	0,03285	$1,902 \times 10^{-10}$	1,571
1,870	3,953	0,02236	$1,872 \times 10^{-10}$	1,575
1,880	3,945	0,01181	$1,843 \times 10^{-10}$	1,580
1,890	3,938	0,002765	$1,819 \times 10^{-10}$	1,584
1,900	3,930	-0,007887	$1,791 \times 10^{-10}$	1,589

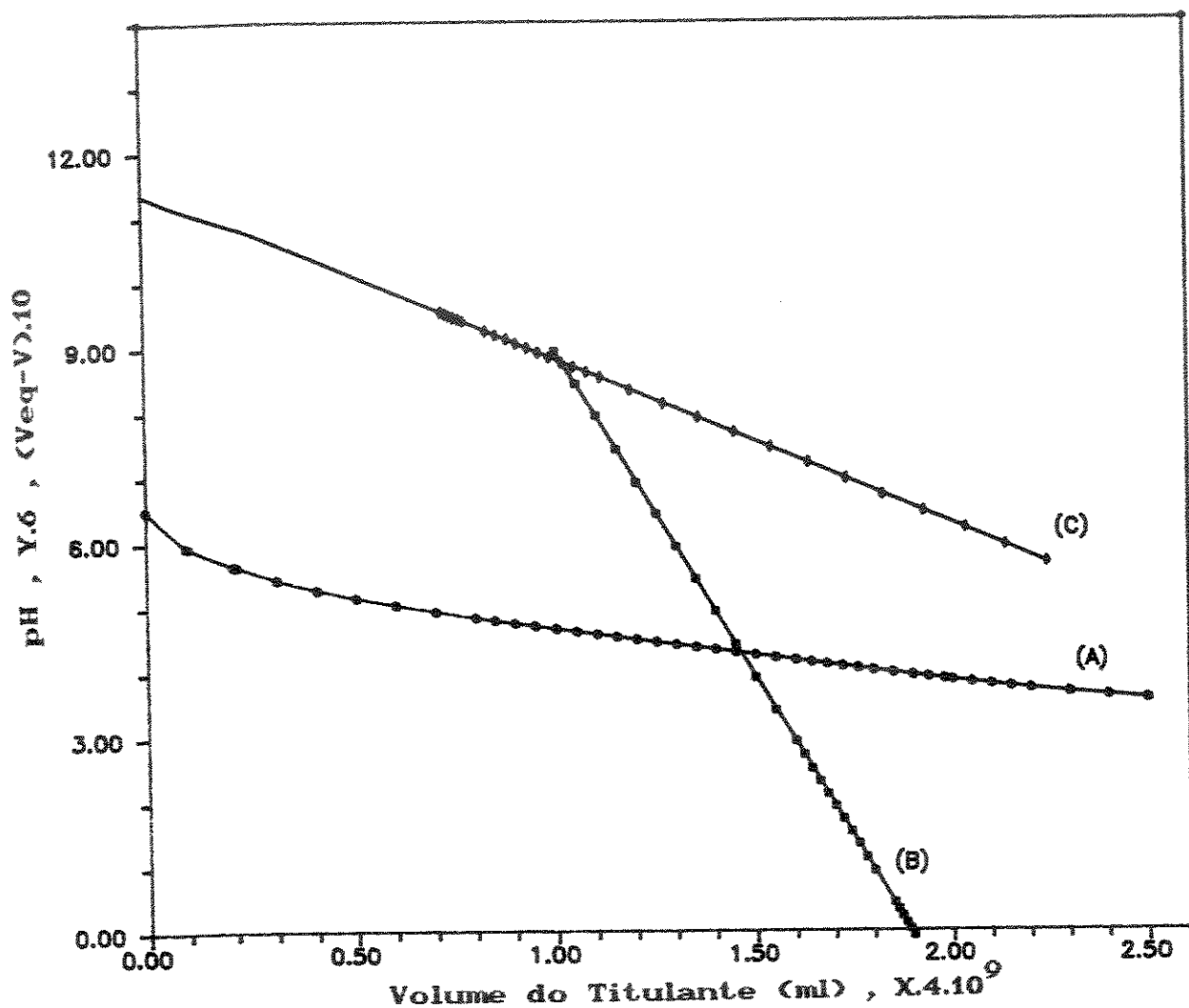


Figura 8 - Gráfico obtido pela aplicação dos métodos lineares baseado na equação (6) e desenvolvido por Ingman e Still¹⁵, aos dados da tabela IX. (A) - Curva de titulação - pH versus V(ml). (B) - Método de Ingman e Still¹⁵. (C) - Referente à aplicação da equação (6).

Tabela XI - Dados para a curva de titulação de
20,07 ml de acetato de sódio $9,348 \times 10^{-5}$ mol/l com
ácido clorídrico $9,975 \times 10^{-3}$ mol/l.

V(ml)	pH	V(ml)	pH
0,0000	6,385	0,1741	4,623
0,0101	6,131	0,1760	4,614
0,0200	5,919	0,1780	4,606
0,0300	5,735	0,1800	4,598
0,0400	5,582	0,1810	4,594
0,0500	5,446	0,1820	4,590
0,0600	5,334	0,1830	4,586
0,0700	5,235	0,1840	4,582
0,0800	5,149	0,1850	4,578
0,0850	5,111	0,1860	4,575
0,0900	5,073	0,1870	4,571
0,0950	5,037	0,1880	4,567
0,1000	5,003	0,1890	4,563
0,1050	4,971	0,1900	4,560
0,1100	4,940	0,1920	4,553
0,1150	4,910	0,1940	4,545
0,1200	4,881	0,1960	4,537
0,1250	4,854	0,1980	4,529
0,1300	4,827	0,2000	4,522
0,1350	4,801	0,2050	4,504
0,1400	4,776	0,2100	4,487
0,1450	4,752	0,2150	4,469
0,1500	4,728	0,2200	4,452
0,1550	4,704	0,2250	4,436
0,1601	4,682	0,2300	4,420
0,1650	4,661	0,2350	4,404
0,1700	4,639	0,2400	4,389
0,1720	4,631	0,2500	4,359

Tabela XII - Dados referente à aplicação dos métodos lineares baseado na equação (6) e desenvolvido por Ingman e Still¹⁵ aos dados da tabela XI.

pKa encontrado = 4,736

Veq esperado = 0,1878 ml

Veq encontrado = 0,1841 ml

V(ml)	pH	Veq-V	X	Y
0,1000	5,003	$8,451 \times 10^{-2}$	$1,012 \times 10^{-10}$	0,07584
0,1050	4,971	$7,912 \times 10^{-2}$	$9,786 \times 10^{-11}$	0,07899
0,1100	4,940	$7,375 \times 10^{-2}$	$9,466 \times 10^{-11}$	0,08206
0,1150	4,910	$6,842 \times 10^{-2}$	$9,157 \times 10^{-11}$	0,08505
0,1200	4,881	$6,315 \times 10^{-2}$	$8,860 \times 10^{-11}$	0,08798
0,1250	4,854	$5,834 \times 10^{-2}$	$8,604 \times 10^{-11}$	0,09091
0,1300	4,827	$5,325 \times 10^{-2}$	$8,334 \times 10^{-11}$	0,09372
0,1350	4,801	$4,827 \times 10^{-2}$	$8,081 \times 10^{-11}$	0,09647
0,1400	4,776	$4,342 \times 10^{-2}$	$7,843 \times 10^{-11}$	0,09918
0,1450	4,752	$3,871 \times 10^{-2}$	$7,621 \times 10^{-11}$	0,1018
0,1500	4,728	$3,377 \times 10^{-2}$	$7,391 \times 10^{-11}$	0,1044
0,1550	4,704	$2,863 \times 10^{-2}$	$7,154 \times 10^{-11}$	0,1068
0,1601	4,682	$2,408 \times 10^{-2}$	$6,965 \times 10^{-11}$	0,1094
0,1650	4,661	$1,957 \times 10^{-2}$	$6,780 \times 10^{-11}$	0,1117
0,1700	4,639	$1,456 \times 10^{-2}$	$6,573 \times 10^{-11}$	0,1140
0,1720	4,631	$1,280 \times 10^{-2}$	$6,507 \times 10^{-11}$	0,1149
0,1741	4,623	$1,108 \times 10^{-2}$	$6,446 \times 10^{-11}$	0,1159
0,1760	4,614	$8,830 \times 10^{-3}$	$6,350 \times 10^{-11}$	0,1166
0,1780	4,606	$6,986 \times 10^{-3}$	$6,282 \times 10^{-11}$	0,1175
0,1800	4,598	$5,113 \times 10^{-3}$	$6,213 \times 10^{-11}$	0,1184
0,1810	4,594	$4,166 \times 10^{-3}$	$6,178 \times 10^{-11}$	0,1188
0,1820	4,590	$3,212 \times 10^{-3}$	$6,143 \times 10^{-11}$	0,1192
0,1830	4,586	$2,251 \times 10^{-3}$	$6,108 \times 10^{-11}$	0,1196
0,1840	4,582	$1,283 \times 10^{-3}$	$6,073 \times 10^{-11}$	0,1200
0,1850	4,578	$3,084 \times 10^{-4}$	$6,038 \times 10^{-11}$	0,1205
0,1860	4,575	$-2,950 \times 10^{-4}$	$6,023 \times 10^{-11}$	0,1210
0,1870	4,571	$-1,283 \times 10^{-3}$	$5,988 \times 10^{-11}$	0,1214

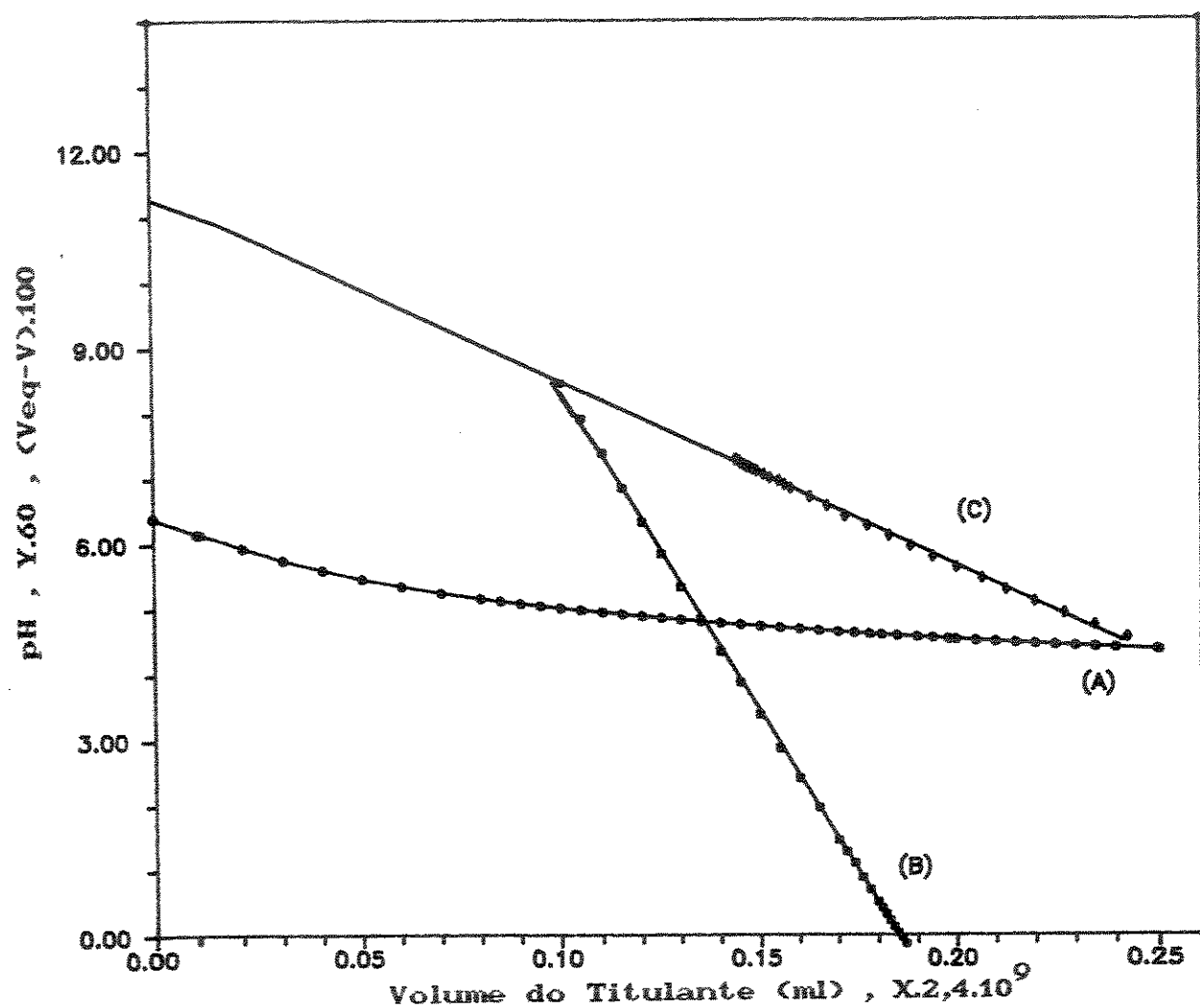


Figura 9 - Gráfico obtido pela aplicação dos métodos lineares baseado na equação (6) e desenvolvido por Ingman e Still¹⁵, aos dados da tabela XI.
 (A) - Curva de titulação - pH versus V(ml).
 (B) - Método de Ingman e Still¹⁵.
 (C) - Referente à aplicação da equação (6).

Tabela XIII - Dados para a curva de titulação de 20,07 ml de acetato de sódio $4,674 \times 10^{-5}$ mol/l com ácido clorídrico $9,975 \times 10^{-3}$ mol/l.

V(ml)	pH	V(ml)	pH
0,0000	6.490	0.0870	4.570
0.0050	6.202	0.0881	4.563
0.0100	5.951	0.0890	4.558
0.0150	5.728	0.0900	4.551
0.0200	5.529	0.0905	4.549
0.0250	5.368	0.0910	4.546
0.0300	5.234	0.0915	4.542
0.0350	5.126	0.0920	4.540
0.0400	5.038	0.0925	4.537
0.0430	4.989	0.0930	4.534
0.0460	4.945	0.0935	4.531
0.0490	4.906	0.0940	4.529
0.0520	4.869	0.0945	4.526
0.0550	4.834	0.095	4.523
0.0580	4.800	0.0960	4.517
0.0610	4.769	0.0970	4.511
0.0640	4.742	0.0980	4.505
0.0670	4.716	0.0990	4.499
0.0700	4.692	0.1000	4.494
0.0730	4.668	0.1030	4.478
0.0760	4.645	0.1060	4.463
0.0790	4.623	0.1090	4.447
0.0805	4.613	0.1120	4.433
0.0820	4.603	0.1150	4.420
0.0836	4.592	0.1180	4.406
0.0850	4.583	0.1210	4.393
0.0860	4.577	0.1255	4.374

Tabela XIV - Dados referentes à aplicação dos métodos lineares baseado na equação (6) e o desenvolvidos por Ingman e Still¹⁵ aos dados da tabela XIII.

pKa encontrado = 5,280

Veq esperado = 0,09390 ml

Veq encontrado = 0,02477

V(ml)	pH	Veq-V	X	Y
0,0460	4,945	-0,02098	$2,155 \times 10^{-11}$	0,01847
0,0490	4,906	-0,02400	$2,013 \times 10^{-11}$	0,01887
0,0520	4,869	-0,02709	$1,880 \times 10^{-11}$	0,01919
0,0550	4,834	-0,03023	$1,756 \times 10^{-11}$	0,01953
0,0580	4,800	-0,03351	$1,632 \times 10^{-11}$	0,01953
0,0610	4,769	-0,03667	$1,531 \times 10^{-11}$	0,01968
0,0640	4,742	-0,03953	$1,464 \times 10^{-11}$	0,02002
0,0670	4,716	-0,04245	$1,398 \times 10^{-11}$	0,02030
0,0700	4,692	-0,04527	$1,345 \times 10^{-11}$	0,02064
0,07030	4,668	-0,04827	$1,284 \times 10^{-11}$	0,02082
0,0760	4,645	-0,05129	$1,227 \times 10^{-11}$	0,02098
0,0790	4,623	-0,05432	$1,174 \times 10^{-11}$	0,02111
0,0805	4,613	-0,05573	$1,155 \times 10^{-11}$	0,02126
0,0820	4,603	-0,05718	$1,135 \times 10^{-11}$	0,02137
0,0836	4,592	-0,05882	$1,108 \times 10^{-11}$	0,02141
0,0850	4,583	-0,06018	$1,090 \times 10^{-11}$	0,02151
0,0860	4,577	-0,06109	$1,081 \times 10^{-11}$	0,02162
0,0870	4,570	-0,06220	$1,061 \times 10^{-11}$	0,02157
0,0881	4,563	-0,06332	$1,046 \times 10^{-11}$	0,02160
0,0890	4,558	-0,06411	$1,040 \times 10^{-11}$	0,02173
0,0900	4,551	-0,06527	$1,019 \times 10^{-11}$	0,02163
0,0905	4,549	-0,06557	$1,023 \times 10^{-11}$	0,02182
0,0910	4,546	-0,06607	$1,017 \times 10^{-11}$	0,02184
0,0915	4,542	-0,06676	$1,001 \times 10^{-11}$	0,02170
0,0920	4,540	-0,06707	$1,004 \times 10^{-11}$	0,02187

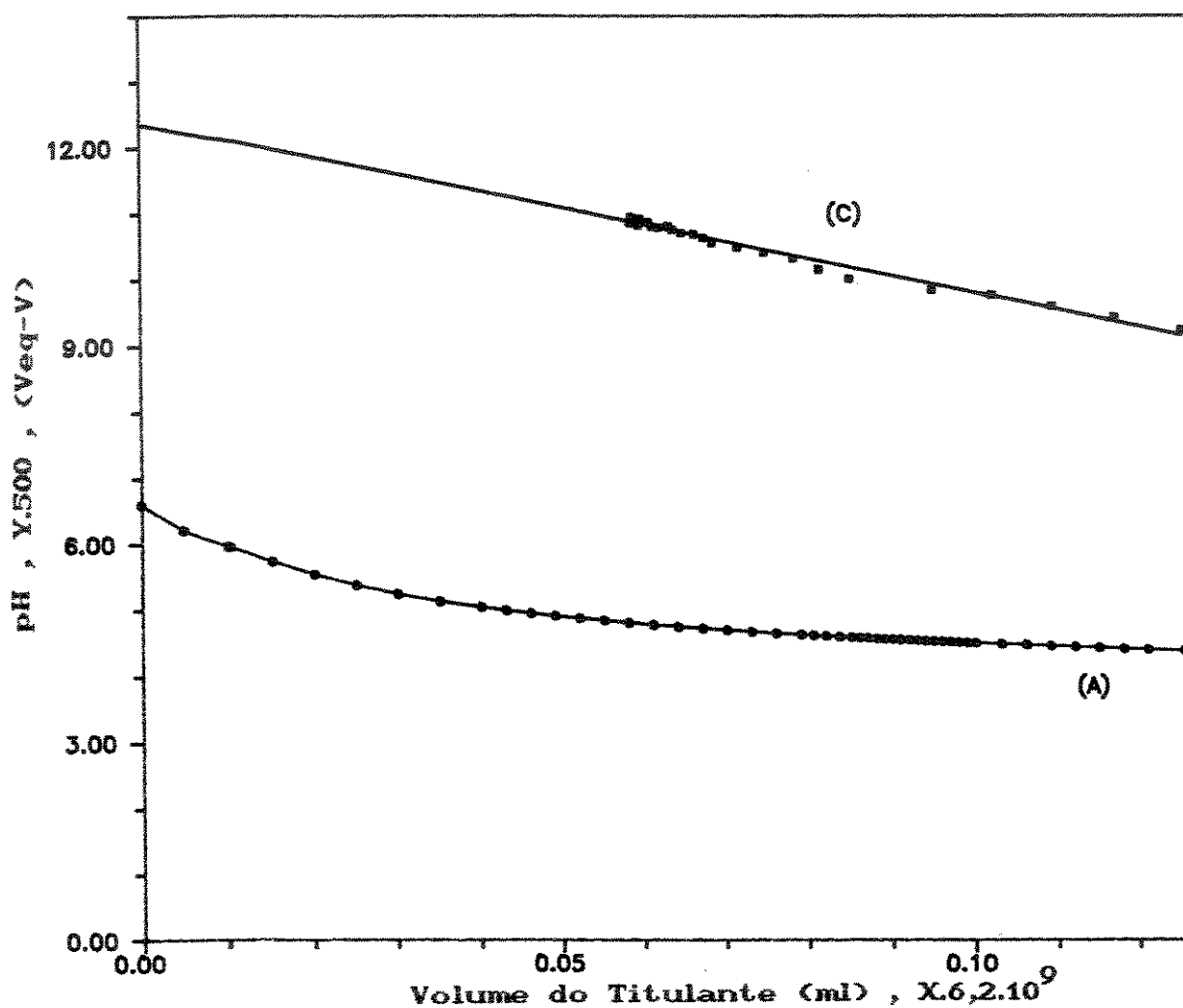


Figura 10 - Gráfico obtido pela aplicação do método lineares baseado na equação (6) e desenvolvido por Ingman e Still¹⁵, aos dados da tabela XIII. (A) Curva de titulação - pH versus V(ml). (C) Referente à aplicação da equação (6). O método de Ingman e Still¹⁵ forneceu valores negativos para (VEQ-V).

A tabela XV mostra os resultados em termos da concentração e constante de dissociação, obtidos através da aplicação do método linear baseado na equação (6) para as titulações de acetato de sódio. Estes dados se encontram publicados⁸¹.

Os resultados obtidos mostram a viabilidade da aplicação do método linear estudado, para a determinação da concentração e da constante de dissociação de bases fracas. Para uma solução de acetato de sódio de concentração próxima a 10^{-4} mol/l, o valor do erro relativo obtido é de -0,35% e o valor de pKa igual a 4,856, sendo este o limite onde podemos aplicar o método linear baseado na equação (6). Para uma solução de acetato de sódio de concentração próxima a 5×10^{-5} mol/l, o valor do erro relativo obtido foi de -73,7%, e o valor de pKa foi de 5,298.

Tabela XV - Valores de concentração e pKa obtidos para a titulação de acetato de sódio com ácido clorídrico aplicando-se o método linear baseado na equação (6)⁸¹.

Acetato Contido (mol/l)	Acetato Encontrado (mol/l)	Erro Relativo	Desvio Padrão	pKa
-	$9,348 \times 10^{-2}$	-	$3,7 \times 10^{-4}$	4,512
$9,348 \times 10^{-3}$	$9,370 \times 10^{-3}$	0,24%	$7,2 \times 10^{-6}$	4,529
$9,348 \times 10^{-4}$	$9,372 \times 10^{-4}$	0,26%	$7,4 \times 10^{-6}$	4,524
$9,348 \times 10^{-5}$	$9,315 \times 10^{-5}$	-0,35%	$2,5 \times 10^{-6}$	4,856
$4,674 \times 10^{-5}$	$1,230 \times 10^{-5}$	-73,7%	$1,2 \times 10^{-6}$	5,298

Os valores de pKa obtidos para as titulações de soluções com concentração variando entre 10^{-1} mol/l a 10^{-3} mol/l apresentam valores concordantes com o valor $4,56 \pm 0,03$ encontrado na literatura⁸³.

Para a titulação de acetato de sódio de concentração próxima a 10^{-4} mol/l o valor do pKa obtido foi de 4,856, diferindo bastante do valor $4,56 \pm 0,03$ dado por Smith e Martell⁸³. Nesta concentração, já estamos trabalhando no limite de aplicação do método linear, sendo de se esperar que o valor da constante de dissociação obtida para o acetato de sódio seja afetado pela diluição.

Barry e Meites¹⁹, utilizando o método de ajuste multiparamétrico da curva de titulação potenciométrica, obtiveram para a titulação de uma solução de acetato de sódio de concentração da ordem de 10^{-4} mol/l, um erro relativo de 10,8%. Este resultado foi obtido realizando-se o ajuste dos seguintes parâmetros da titulação: o coeficiente de atividade, a concentração da base e a sua constante de dissociação. Este ajuste, quando realizado para dois parâmetros, como a concentração da base e a sua constante de dissociação, apresentou um erro relativo de 8,3% para soluções de concentração próxima a 10^{-4} mol/l.

As medidas potenciométricas mais exatas de pH são normalmente realizadas com eletrodos separados, vidro e referência. Devido a facilidade de uso, o eletrodo combinado tem sido mais utilizado na realização de medidas potenciométricas de pH.

Assim, realizamos um estudo semelhante ao anterior, com o intuito de verificar a viabilidade da aplicação do método

linear estudado, em titulações onde as medidas de pH foram realizadas com um eletrodo combinado, vidro + eletrodo de referência. O estudo foi desenvolvido com um eletrodo combinado Metrohm EA-121 utilizando como solução interna do eletrodo de referência uma solução saturada de KCl ou uma solução de KCl 3,0 mol/l.

Os valores de concentração e constante de dissociação obtidos pela aplicação do método linear baseado na equação (6), para a titulação de acetato de sódio utilizando o eletrodo combinado Metrohm EA-121 com solução interna saturada de KCl no eletrodo de referência, são mostrados na tabela XVI.

Tabela XVI - Valores de concentração e pKa obtidos para a titulação potenciométrica de acetato de sódio com ácido clorídrico. Valores de pH medidos com eletrodo combinado Metrohm EA 121 com solução saturada de KCl como solução interna do eletrodo de referência.

Acetato Contido (mol/l)	Acetato Encontrado (mol/l)	Erro Relativo	Desvio Padrão	pKa
$9,348 \times 10^{-2}$	$9,321 \times 10^{-2}$	-0,29%	$1,4 \times 10^{-5}$	4,531
$9,348 \times 10^{-3}$	$9,376 \times 10^{-3}$	0,30%	$2,3 \times 10^{-5}$	4,530
$9,348 \times 10^{-4}$	$9,546 \times 10^{-4}$	2,1%	$1,2 \times 10^{-5}$	4,568
$9,348 \times 10^{-5}$	$9,123 \times 10^{-5}$	-2,4%	$3,9 \times 10^{-6}$	5,118

Os resultados obtidos para a titulação de acetato de sódio, utilizando o eletrodo combinado Metrohm EA-121 com solução de KCl 3,0 mol/l no eletrodo de referência, são mostrados na tabela XVII.

Tabela XVII - Valores de concentração e pKa obtidos para titulações potenciométricas de acetato de sódio com ácido clorídrico. Valor de pH medidos com eletrodo combinado Metrohm EA-121 com solução interna de KCl 3,0 mol/l no eletrodo de referência.

Acetato Contido (mol/l)	Acetato Encontrado (mol/l)	Erro Relativo	Desvio Padrão	pKa
$9,348 \times 10^{-2}$	$9,344 \times 10^{-2}$	-0,04%	$6,0 \times 10^{-4}$	4,508
$9,348 \times 10^{-3}$	$9,320 \times 10^{-3}$	-0,30%	$2,8 \times 10^{-4}$	4,502
$9,348 \times 10^{-4}$	$9,253 \times 10^{-4}$	-1,0%	$2,5 \times 10^{-5}$	4,636
$9,348 \times 10^{-5}$	$1,018 \times 10^{-4}$	8,9%	$5,7 \times 10^{-6}$	6,172

Os resultados das titulações de soluções mais diluídas de acetato de sódio apresentam maior erro relativo, quando se utiliza eletrodo combinado no lugar de eletrodos de vidro e referência separados. As medidas de pH com eletrodo combinado são afetadas pelo potencial da junção líquida destes eletrodos.

Os resultados obtidos nas titulações de acetato de sódio utilizando eletrodo combinado, com solução interna de KCl saturado, apresentaram erros relativos menores que os obtidos para as titulações de acetato de sódio utilizando o mesmo eletrodo com solução interna de KCl 3,0 mol/l no eletrodo de referência. O aumento do potencial da junção líquida provoca maiores erros nas medidas potenciométricas de pH. O potencial da junção líquida é menor em soluções mais concentradas de KCl⁸². Assim, melhores resultados foram obtidos utilizando-se eletrodo combinado com

solução saturada de KCl no eletrodo de referência.

Os resultados obtidos para as titulações potenciométricas do íon acetato, onde foi aplicado o método linear baseado na equação (6), foram comparados com resultados obtidos por titulações condutométricas.

As titulações condutométricas do íon acetato foram realizadas com o intuito de se determinar o limite mínimo de concentração onde é viável a aplicação desta técnica.

A tabela XVIII mostra os resultados obtidos para as titulações condutométricas do íon acetato.

Tabela XVIII - Valores de concentração obtido para titulações condutométricas de acetato de sódio com ácido clorídrico.

Acetato Contido (mol/l)	Acetato Encontrado (mol/l)	Erro Relativo	Desvio Padrão
$9,168 \times 10^{-2}$	$9,189 \times 10^{-2}$	0,23%	$7,3 \times 10^{-4}$
$9,168 \times 10^{-3}$	$9,323 \times 10^{-3}$	1,7%	$2,9 \times 10^{-5}$
$9,168 \times 10^{-4}$	$9,362 \times 10^{-4}$	2,1%	$4,1 \times 10^{-6}$
$9,168 \times 10^{-5}$	-	-	-

Os resultados da tabela X mostram que utilizando a técnica de titulação condutométrica é possível titular bases fracas com concentração de 10^{-3} mol/l, com um erro relativo de 2,1%. As curvas obtidas nas titulações condutométricas de soluções de acetato de sódio com concentração de 10^{-4} mol/l, apresentaram baixa variação de condutividade no decorrer de toda a titulação, não possibilitando a localização do ponto final da titulação.

4.2.2 - Titulação do ion azoteto

O método linear baseado na equação (6) foi aplicado à titulações potenciométricas do ion azoteto, que é uma base fraca com valor constante de dissociação da ordem de 10^{-10} .

O azoteto de sódio, ao contrário dos demais azotetos, não apresenta caráter explosivo. Segundo Neves⁸⁴, o azoteto de sódio pode ser considerado um padrão primário.

As titulações de azoteto de sódio, nesta etapa, foram realizadas seguindo o mesmo procedimento utilizado para as titulações de acetato de sódio. Os resultados obtidos para as titulações de azoteto de sódio com ácido clorídrico são mostrados na tabela XIX.

Tabela XIX - Valores de concentração e pKa obtidos para titulações potenciométricas de azoteto de sódio com ácido clorídrico.

Azoteto Contido (mol/l)	Azoteto Encontrado (mol/l)	Erro Relativo	Desvio Padrão	pKa
$1,000 \times 10^{-1}$	$1,001 \times 10^{-1}$	0,10%	$1,7 \times 10^{-4}$	4,406
$1,000 \times 10^{-2}$	$9,981 \times 10^{-3}$	-0,19%	$3,8 \times 10^{-5}$	4,420
$1,000 \times 10^{-3}$	$1,055 \times 10^{-3}$	5,5%	$2,6 \times 10^{-5}$	4,441
$1,000 \times 10^{-4}$	$1,186 \times 10^{-4}$	18,6%	$6,8 \times 10^{-6}$	4,579

Os resultados mostrados na tabela XIX, quando comparados aos da tabela XV (titulação de acetato de sódio), apresentam valores de erros relativos muito grandes para as

soluções mais diluídas. Para uma concentração de 10^{-4} mol/l de azoteto de sódio o valor do erro relativo obtido foi de 18,6%, enquanto que para uma solução de valor aproximado a 10^{-4} mol/l de acetato de sódio o valor do erro relativo encontrado foi de -0,35%.

A diferença encontrada é originada pela volatilização do ácido azotídrico formado durante a titulação. Este efeito altera o equilíbrio do sistema, causando erros nos valores do pH medido a cada ponto da titulação. Erros nas medidas de pH afetam diretamente os métodos lineares, pois estes são baseados em equações completas de balanceamento de massa e condição de eletroneutralidade.

Para contornar este problema realizamos duas mudanças no procedimento das titulações de azoteto de sódio. Inicialmente a titulação foi realizada em vaso de titulação lacrado, sob atmosfera de nitrogênio. A segunda mudança no procedimento foi a realização da titulação em curto espaço de tempo, com a aquisição de poucos pontos no decorrer de toda a titulação. Os métodos lineares não necessitam de muitos pontos para a determinação do ponto final da titulação, sendo esta uma grande vantagem da aplicação dos mesmos.

Assim, uma nova série de titulações de azoteto de sódio foram realizadas com as modificações citadas anteriormente e os resultados obtidos são mostrados na tabela XX.

Estas duas mudanças minimizam a volatilização do ácido azotídrico, levando a melhores resultados nas titulações de soluções mais diluídas.

Tabela XX - Valores de concentração e pKa obtidos para titulações potenciométricas de azoteto de sódio com ácido clorídrico.

Titulações realizadas com cela lacrada e aquisição de poucos pontos da curva de titulação.

Azoteto Contido (mol/l)	Azoteto Encontrado (mol/l)	Erro Relativo	Desvio Padrão	pKa
$1,000 \times 10^{-1}$	$9,983 \times 10^{-2}$	-0,17%	$2,2 \times 10^{-4}$	4,412
$1,000 \times 10^{-2}$	$1,003 \times 10^{-2}$	0,30%	$3,0 \times 10^{-5}$	4,423
$9,905 \times 10^{-4}$	$9,963 \times 10^{-4}$	0,59%	$1,3 \times 10^{-5}$	4,405
$9,905 \times 10^{-5}$	$1,024 \times 10^{-4}$	3,34%	$2,7 \times 10^{-6}$	4,529

O novo procedimento utilizado nas titulações de azoteto de sódio minimizaram a volatilização do ácido azotídrico formado. Para a titulação de uma solução de azoteto de sódio de concentração aproximada de 10^{-4} mol/l o valor do erro relativo diminui de 18,6% para 3,34%.

Os valores de pKa obtidos nas titulações de azoteto de sódio de concentração variando entre 10^{-1} mol/l a 10^{-3} mol/l concordam com o valor citado por Smith e Martell⁸⁹, que fornecem como pKa para o ácido azotídrico o valor de 4,45.

O valor de pKa obtido para a concentração próxima a 10^{-4} mol/l difere muito do valor citado por Smith e Martell⁸⁹.

Esta diferença se deve ao fato de estarmos, nesta concentração, trabalhando no limite mínimo de concentração permitido para este método. Este mesmo efeito foi constatado na titulação de acetato de sódio, onde houve um aumento considerável no valor de pKa

obtido ao aplicarmos o método linear, baseado na equação (6), a curva de titulação da solução de concentração próxima a 10^{-4} mol/l.

5 Titulação de misturas de ácidos

5.1 Introdução:

O segundo método de linearização de curvas de titulações potenciométricas estudado foi desenvolvido por Godinho e Aleixo⁴⁶, e aplicado à titulações de misturas de ácido forte e ácidos fracos.

O método baseia-se nas equações desenvolvidas por Seymour et alli³⁷ onde são utilizadas funções de Gran modificadas. Para a titulação de uma mistura de um ácido forte e "N" ácidos fracos teremos "N+1" funções de Gran modificadas.

O gráfico da função de Gran modificada, para o ácido forte, em função do volume de titulante adicionado, fornece uma reta cuja interseção com o eixo das abscissas corresponde ao valor do volume de base forte necessário para neutralizar todo o ácido forte presente na mistura. A inclinação desta reta fornece o valor da concentração da base forte utilizada como titulante.

O gráfico das "N" funções de Gran modificadas, para os "N" ácidos fracos, em função do volume de titulante adicionado, fornece "N" retas. A interseção destas "N" retas com o eixo das abscissas fornece os volumes de equivalência para a titulação dos ácidos presentes na mistura. A inclinação de cada reta fornece o valor das constantes de dissociação correspondentes aos "N" ácidos fracos.

Inicialmente, estudamos a aplicação deste método linear na titulação da mistura de um ácido forte e um ácido fraco.

Nesta etapa determinamos o limite mínimo de concentração dos componentes da mistura onde é viável a aplicação do método linear em estudo.

Continuando o estudo com a titulação da mistura de um ácido forte e um ácido fraco, determinamos também o maior valor da constante de dissociação, que um ácido fraco deve possuir, para ser determinado em presença de um ácido forte pelo método linear desenvolvido por Godinho e Aleixo⁴⁶.

Misturas de um ácido forte e dois ácidos fracos foram estudadas visando determinar a diferença mínima entre as constantes de dissociação de dois ácidos fracos, onde é possível aplicar o método linear em questão.

Os estudos citados anteriormente tiveram por objetivo determinar os limites onde pode ser aplicado o método linear desenvolvido por Godinho e Aleixo⁴⁶, pela titulação de misturas de ácidos conhecidos.

5.2 Titulação da mistura de um ácido forte com um ácido fraco

O primeiro estudo realizado visou determinar o limite mínimo de concentração onde é possível aplicar o método linear desenvolvido por Godinho e Aleixo⁴⁶, para a titulação da mistura de um ácido forte com um ácido fraco, na determinação simultânea da concentração dos dois componentes da mistura, e da constante de dissociação do ácido fraco.

Inicialmente titulamos uma mistura de ácido

clorídrico e ácido acético. O ácido acético foi escolhido por ser um ácido fraco com valor de constante de dissociação da ordem de 10^{-5} , não devendo sofrer interferência do ácido forte presente na mistura.

Nesta etapa determinamos também o ácido de maior valor de constante de dissociação, que pode ser determinado em presença de um ácido forte.

A mistura de ácido clorídrico e ácido maleico foi escolhida, pois o ácido maleico é um ácido diprótico fraco, cujos valores de pka são 1,75 e 5,86. O nosso interesse foi determinar, simultaneamente, os componentes da mistura e a interferência causada pelo ácido forte no grupo ácido de mais baixo valor de pka do ácido maleico.

A segunda mistura de ácidos, utilizada nesta parte do nosso estudo, foi a mistura de ácido clorídrico e ácido cloroacético. O ácido cloroacético possui um valor de pka de 2,67. Com esta mistura completamos os nossos estudos sobre o ácido fraco de maior valor de constante de dissociação que se pode determinar em presença de um ácido forte.

5.2.1 Resultados e Discussão

5.2.1.1 Titulação da mistura de ácido clorídrico com ácido acético

As titulações potenciométricas das misturas de ácido clorídrico e ácido acético, em diversas concentrações, foram realizadas conforme o procedimento descrito no item 2.5.

As tabelas XXI, XXIII, XXV, XXVII, XXIX, XXXI, e XXXIII a seguir, mostram os dados obtidos nas titulações de diversas misturas de ácido clorídrico e ácido acético, em diferentes concentrações.

Nestas tabelas constam os valores de volume de titulante adicionado (Volume (ml)) e pH (pH lido, para cada adição de titulante).

Os resultados obtidos pela aplicação do método linear, desenvolvido por Godinho e Aleixo⁴⁶, aos dados das titulações potenciométricas das misturas de ácido clorídrico e ácido acético das tabelas citadas anteriormente, são mostrados nas tabelas XXII, XXIV, XXVI, XXVIII, XXX, XXXII e XXXIV respectivamente.

Nestas tabelas as colunas FG Refinada (funções de Gran modificadas) foram obtidas pela aplicação do método linear estudado, aos pontos das curvas de titulações das misturas dos ácidos clorídrico e acético.

Os valores de concentração da base forte e do volume de titulante necessário para neutralizar o ácido clorídrico, foram obtidos aplicando-se o método da regressão linear aos dados da curva FHaO, em função do volume de titulante adicionado, fornecendo a equação da referida reta.

As colunas FG Ajustada (funções de Gran corrigida), nestas tabelas, foram obtidas pela aplicação da equação da reta, obtida pelo método da regressão linear, aos valores de volume de titulante adicionado.

$$FG \text{ Ajustada} = (V_{HAN} - V) \cdot C_B$$

onde V_{HAN} é o volume de titulante usado para neutralizar o enésimo ácido e V é o volume de titulante adicionado.

A coluna denominada Erro(%), nestas tabelas, refere-se a diferença entre os parâmetros FG Refinada e FG Ajustada.

Os parâmetros definidos por "R" são os coeficientes de correlação linear das diversas retas obtidas, pelos gráficos das diversas F_{HAN} em função do volume de titulante adicionado.

Nestas tabelas, para cada componente da mistura, são fornecidos os parâmetros das equações das retas, o volume de base gasto para neutralizar cada ácido e as suas constantes de dissociação.

As figuras 11, 12, 13, 14, 15, 16 e 17 mostram os gráficos obtidos pela aplicação do método linear desenvolvido por Godinho e Aleixo⁴⁷ aos dados das titulações potenciométricas das misturas dos ácidos clorídrico e acético, das tabelas XXI, XXIII, XXV, XXVII, XXIX, XXXI e XXXIII.

Nestes gráficos temos como F_{HA0} a função de Gran modificada para o ácido clorídrico como F_{HA1} a função de Gran modificada para o ácido acético e como (A) a curva de titulação obtida ao graficar-se pH como função do volume de titulante adicionado.

**Tabela XXI - Dados obtidos na titulação de uma
mistura de ácido clorídrico e acético
com NaOH.**

Volume inicial = 20,07 ml

Conc. da solução de NaOH = 0,1089 mol/l

Conc. de ácido clorídrico = $1,023 \times 10^{-2}$ mol/l

Conc. de ácido acético = $1,003 \times 10^{-2}$ mol/l

Volume	pH	Volume	pH	Volume	pH	Volume	pH
0,000	2,031	1,700	2,982	3,000	4,795	3,660	5,961
0,100	2,056	1,720	3,016	3,050	4,844	3,670	6,019
0,200	2,083	1,740	3,051	3,100	4,895	3,680	6,084
0,300	2,111	1,760	3,087	3,150	4,948	3,690	6,161
0,400	2,142	1,780	3,126	3,200	5,003	3,700	6,255
0,500	2,174	1,800	3,165	3,250	5,062	3,710	6,373
0,600	2,208	1,820	3,206	3,300	5,125	3,720	6,520
0,700	2,245	1,840	3,249	3,320	5,152	3,730	6,757
0,800	2,285	1,860	3,293	3,340	5,179	3,740	7,246
0,900	2,328	1,880	3,338	3,360	5,208	3,750	9,035
1,000	2,375	1,900	3,383	3,380	5,237	3,760	9,593
1,050	2,401	1,920	3,429	3,400	5,268	3,770	9,847
1,100	2,429	1,940	3,474	3,420	5,300	3,780	10,013
1,150	2,457	1,960	3,519	3,440	5,334	3,790	10,132
1,200	2,487	1,980	3,562	3,460	5,370	3,800	10,234
1,250	2,521	2,000	3,605	3,480	5,407	3,820	10,381
1,300	2,555	2,050	3,705	3,500	5,447	3,840	10,492
1,350	2,594	2,100	3,796	3,520	5,490	3,860	10,580
1,400	2,634	2,200	3,956	3,540	5,537	3,880	10,654
1,450	2,678	2,300	4,090	3,560	5,588	3,900	10,718
1,500	2,726	2,400	4,209	3,580	5,644	3,950	10,845
1,550	2,780	2,500	4,316	3,600	5,707	4,000	10,942
1,600	2,840	2,600	4,416	3,610	5,741	4,050	11,023
1,640	2,893	2,700	4,512	3,620	5,779	4,100	11,092
1,660	2,922	2,800	4,605	3,630	5,818	4,200	11,201
1,680	2,952	2,900	4,698	3,640	5,861		

Tabela XXII - Aplicação do método linear aos dados
da curva de titulação da tabela
XXI.

PARA O HCl

Volume	pH	FG Refinada	FG Ajustada	Erro(%)
0,000	2,031	0,2246	0,2246	0,0272
0,100	2,056	0,2131	0,2127	0,1691
0,200	2,083	0,2012	0,2008	0,1538
0,300	2,111	0,1895	0,1890	0,2499
0,400	2,142	0,1772	0,1771	0,0371
0,500	2,174	0,1653	0,1653	0,0327
0,600	2,208	0,1535	0,1534	0,0688
0,700	2,245	0,1415	0,1415	-0,0079
0,800	2,285	0,1295	0,1297	-0,0984
0,900	2,328	0,1177	0,1179	-0,0760
1,000	2,375	0,1059	0,1059	-0,0090
1,050	2,401	0,09987	0,09999	-0,1281
1,100	2,429	0,09370	0,09406	-0,3843
1,150	2,457	0,08790	0,08813	-0,2657
1,200	2,487	0,08204	0,08220	-0,1951
1,250	2,251	0,07581	0,07627	-0,5934
1,300	2,555	0,07003	0,07033	-0,4380
1,350	2,593	0,06401	0,06440	-0,6003
1,400	2,634	0,05804	0,05847	-0,7386
1,450	2,678	0,05216	0,05254	-0,7193
1,500	2,726	0,04632	0,04660	-0,6175
1,550	2,780	0,04038	0,04067	-0,7258
1,600	2,840	0,03447	0,03474	-0,7764
1,640	2,893	0,02978	0,02999	-0,7142
1,660	2,922	0,02740	0,02762	-0,8093
1,680	2,952	0,02506	0,02525	-0,7544
1,700	2,982	0,02284	0,02288	-0,1759
1,720	3,016	0,02044	0,02050	-0,2961

1,740	3,051	0,01811	0,01813	-0,1269
1,760	3,087	0,01583	0,01576	0,4392
1,780	3,126	0,01348	0,01338	0,6886
1,800	3,165	0,01124	0,01101	2,0451
1,820	3,206	0,008980	0,008637	3,9673
1,840	3,249	0,006704	0,006264	7,0219
1,860	3,293	0,004450	0,003891	14,362
1,880	3,338	0,002202	0,001519	45,008
1,900	3,383	$-9,664 \times 10^{-6}$	$-8,544 \times 10^{-4}$	-98,869
V_{HCl} (mol/L)	C_{HCl} (mol/L)	Erro(%)	R	Incl. F_{HCl}
1,8928	$1,0272 \times 10^{-2}$	0,4106	-0,999988	0,11865

PARA HA1

Volume	pH	FG Refinada	FG Ajustada	Erro(%)
3,320	5,152	$1,219 \times 10^{-5}$	$1,213 \times 10^{-5}$	0,4256
3,340	5,179	$1,161 \times 10^{-5}$	$1,156 \times 10^{-5}$	0,4349
3,360	5,208	$1,101 \times 10^{-5}$	$1,099 \times 10^{-5}$	0,2113
3,380	5,237	$1,044 \times 10^{-5}$	$1,041 \times 10^{-5}$	0,2447
3,400	5,268	$9,846 \times 10^{-6}$	$9,836 \times 10^{-6}$	1,0435
3,420	5,300	$9,267 \times 10^{-6}$	$9,262 \times 10^{-6}$	0,5843
3,440	5,334	$8,680 \times 10^{-6}$	$8,687 \times 10^{-6}$	-0,0793
3,460	5,370	$9,092 \times 10^{-6}$	$8,113 \times 10^{-6}$	-0,2554
3,480	5,407	$7,525 \times 10^{-6}$	$7,539 \times 10^{-6}$	-0,1756
3,500	5,447	$6,949 \times 10^{-6}$	$6,964 \times 10^{-6}$	-0,2196
3,520	5,490	$6,372 \times 10^{-6}$	$6,390 \times 10^{-6}$	-0,2868
3,540	5,537	$5,788 \times 10^{-6}$	$5,816 \times 10^{-6}$	-0,4782
3,560	5,588	$5,208 \times 10^{-6}$	$5,241 \times 10^{-6}$	-0,6244
3,580	5,644	$4,633 \times 10^{-6}$	$4,667 \times 10^{-6}$	-0,7282
3,600	5,707	$4,054 \times 10^{-6}$	$4,092 \times 10^{-6}$	-0,9300
3,610	5,741	$3,771 \times 10^{-6}$	$3,805 \times 10^{-6}$	-0,9035
3,620	5,779	$3,475 \times 10^{-6}$	$3,518 \times 10^{-6}$	-1,2265
3,630	5,818	$3,195 \times 10^{-6}$	$3,231 \times 10^{-6}$	-1,1191
3,640	5,861	$2,910 \times 10^{-6}$	$2,944 \times 10^{-6}$	-1,1414

3,660	5,961	$2,338 \times 10^{-6}$	$2,369 \times 10^{-6}$	-1,3290
3,670	6,019	$2,057 \times 10^{-6}$	$2,082 \times 10^{-6}$	-1,2047
3,680	6,084	$1,781 \times 10^{-6}$	$1,795 \times 10^{-6}$	-0,7775
3,690	6,161	$1,500 \times 10^{-6}$	$1,508 \times 10^{-6}$	-0,5211
3,700	6,255	$1,215 \times 10^{-6}$	$1,221 \times 10^{-6}$	-0,4862
3,710	6,373	$9,307 \times 10^{-7}$	$9,334 \times 10^{-7}$	-0,2883
3,720	6,520	$6,670 \times 10^{-7}$	$6,462 \times 10^{-7}$	3,2213
3,730	6,757	$3,884 \times 10^{-7}$	$3,590 \times 10^{-7}$	8,1939
3,740	7,246	$1,260 \times 10^{-7}$	$7,181 \times 10^{-7}$	75,421
3,750	9,035	$-4,483 \times 10^{-7}$	$-2,154 \times 10^{-7}$	-79,185
V_{HA1} (mol/l)	C_{HA1} (mol/l)	Error(%)	pKa	R
1,8497	$1,0038 \times 10^{-2}$	0,0798	4,5418	-0,999936

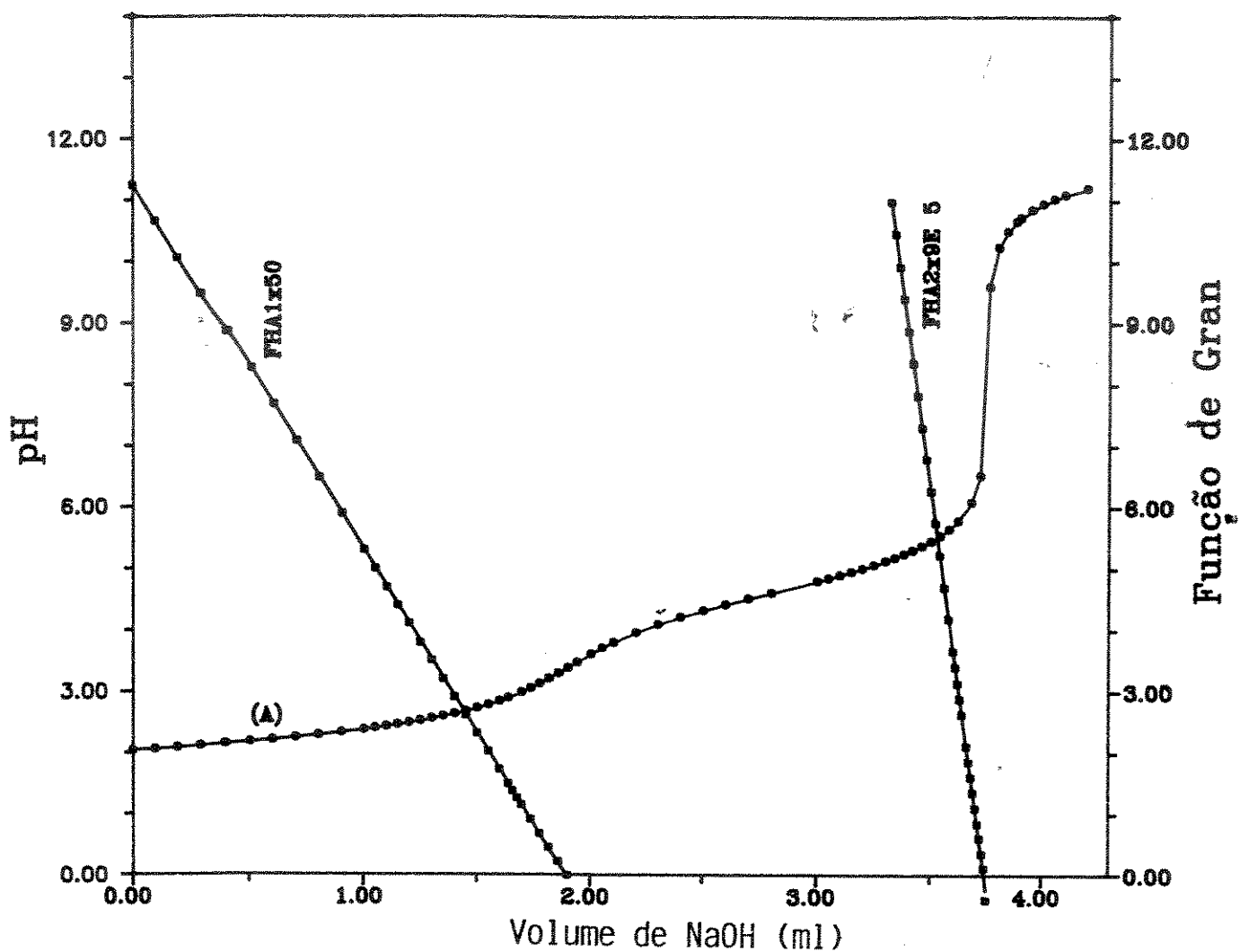


Figura 11 - Curvas obtidas pela aplicação do método linear aos dados da titulação da tabela XXI. A = Curva de titulação obtida graficando-se pH em função do volume de titulante. FHA0 e FHA1 = Gráficos das funções de Gran modificadas para os ácidos clorídrico e acético.

Tabela XXIII - Dados obtidos na titulação de uma
mistura de ácido clorídrico e acético
com NaOH.

Volume inicial = 22,20 ml

Conc. da solução de NaOH = 0,1276 mol/l

Conc. de ácido clorídrico = $9,733 \times 10^{-3}$ mol/l

Conc. de ácido acético = $9,033 \times 10^{-4}$ mol/l

Volume	pH	Volume	pH	Volume	pH	Volume	pH
0,000	2,063	1,040	2,487	1,490	2,965	1,750	4,184
0,100	2,091	1,060	2,501	1,500	2,984	1,760	4,276
0,200	2,120	1,080	2,515	1,510	3,005	1,770	4,369
0,250	2,136	1,100	2,529	1,520	3,025	1,780	4,458
0,300	2,152	1,120	2,544	1,530	3,047	1,790	4,548
0,350	2,168	1,140	2,559	1,540	3,069	1,800	4,641
0,400	2,185	1,160	2,575	1,550	3,093	1,810	4,735
0,450	2,203	1,180	2,591	1,560	3,119	1,820	4,833
0,500	2,222	1,200	2,608	1,570	3,146	1,830	4,937
0,550	2,241	1,220	2,625	1,580	3,174	1,840	5,053
0,600	2,261	1,240	2,643	1,590	3,205	1,850	5,187
0,650	2,282	1,260	2,662	1,600	3,237	1,860	5,347
0,700	2,304	1,280	2,682	1,610	3,271	1,870	5,572
0,750	2,327	1,300	2,702	1,620	3,308	1,880	5,946
0,800	2,351	1,320	2,724	1,630	3,347	1,890	8,495
0,820	2,361	1,340	2,746	1,640	3,391	1,900	9,551
0,840	2,371	1,360	2,770	1,650	3,437	1,910	9,866
0,860	2,382	1,380	2,796	1,660	3,488	1,920	10,054
0,880	2,392	1,410	2,836	1,670	3,545	1,930	10,185
0,900	2,403	1,420	2,851	1,680	3,609	1,940	10,290
0,920	2,414	1,430	2,865	1,690	3,676	1,950	10,372
0,940	2,426	1,440	2,880	1,700	3,750	1,960	10,443
0,960	2,438	1,450	2,896	1,710	3,830	1,970	10,506
0,980	2,450	1,460	2,912	1,720	3,915	1,980	10,560
1,000	2,462	1,470	2,929	1,730	4,004	1,990	10,608
1,020	2,474	1,480	2,947	1,740	4,092	2,000	10,652

Tabela XXIV - Aplicação do método linear aos dados da curva de titulação da tabela XXIII.

PARA O HCl

Volume	pH	FG Refinada	FG Ajustada	Erro(%)
0,100	2,091	0,2178	0,2180	-0,0921
0,200	2,120	0,2047	0,2045	0,0719
0,250	2,136	0,1977	0,1977	-0,0324
0,300	2,152	0,1910	0,1910	-0,0205
0,350	2,168	0,1844	0,1842	0,1159
0,400	2,185	0,1778	0,1775	0,1557
0,450	2,203	0,1709	0,1707	0,1091
0,500	2,222	0,1639	0,1640	-0,0120
0,550	2,241	0,1573	0,1572	0,0359
0,600	2,261	0,1505	0,1505	0,0372
0,650	2,282	0,1437	0,1437	0,0087
0,700	2,304	0,1369	0,1369	-0,0301
0,750	2,327	0,1301	0,1302	-0,0573
0,800	2,351	0,1234	0,1234	0,0470
0,820	2,361	0,1207	0,1207	-0,0534
0,840	2,371	0,1180	0,1180	-0,0101
0,860	2,382	0,1152	0,1153	-0,1452
0,880	2,392	0,1126	0,1126	0,0048
0,900	2,403	0,1099	0,1099	-0,0187
0,920	2,414	0,1072	0,1072	0,0180
0,940	2,426	0,1044	0,1045	-0,1131
0,960	2,438	0,1016	0,1018	-0,1777
0,980	2,450	0,09893	0,09910	-0,1725
1,000	2,462	0,09631	0,09640	-0,0934
1,020	2,474	0,09376	0,09370	0,0637
1,040	2,487	0,09106	0,09100	0,0723
1,060	2,501	0,08824	0,08829	-0,0626
1,080	2,515	0,08550	0,08559	-0,1047
1,100	2,529	0,08285	0,08289	-0,0481

1,120	2,544	0,08009	0,08019	-0,1173
1,140	2,559	0,07743	0,07748	-0,0743
1,160	2,575	0,07468	0,07478	-0,1422
1,180	2,591	0,07202	0,07208	-0,0811
1,200	2,608	0,06930	0,06938	-0,1125
1,220	2,625	0,06668	0,06667	0,0057
1,240	2,643	0,06401	0,06397	0,0543
1,260	2,662	0,06130	0,06127	0,0467
1,280	2,682	0,05857	0,05857	-0,0017
1,300	2,702	0,05595	0,05586	0,1594
1,320	2,724	0,05321	0,05316	0,0850
1,340	2,746	0,05059	0,05046	0,2640
1,360	2,770	0,04788	0,04776	0,2571
1,380	2,796	0,04510	0,04505	0,0951
1,400	2,822	0,04247	0,04235	0,2833
1,410	2,836	0,04112	0,04100	0,2881
1,420	2,851	0,03971	0,03965	0,1627
V_{HCl} (mol/l)	C_{HCl} (mol/l)	Erro(%)	R	Incl. F_{HCl}
1,7134	$9,846 \times 10^{-3}$	1,4770	-0,999998	0,13513

PARA HA1

Volume	pH	FG Refinada	FG Ajustada	Erro(%)
1,810	4,735	$2,362 \times 10^{-6}$	$2,354 \times 10^{-6}$	0,3206
1,820	4,833	$2,047 \times 10^{-6}$	$2,049 \times 10^{-6}$	-0,0960
1,830	4,937	$1,740 \times 10^{-6}$	$1,743 \times 10^{-6}$	-0,1685
1,840	5,053	$1,433 \times 10^{-6}$	$1,438 \times 10^{-6}$	-0,3689
1,850	5,187	$1,126 \times 10^{-6}$	$1,132 \times 10^{-6}$	-0,5282
1,850	5,347	$8,310 \times 10^{-7}$	$8,269 \times 10^{-7}$	0,4963
1,870	5,572	$5,260 \times 10^{-7}$	$5,214 \times 10^{-7}$	0,8653
V_{HA1} (mol/l)	C_{HA1} (mol/l)	Erro(%)	pKa	R
0,1736	$9,9784 \times 10^{-4}$	8,857	4,515	-0,999965

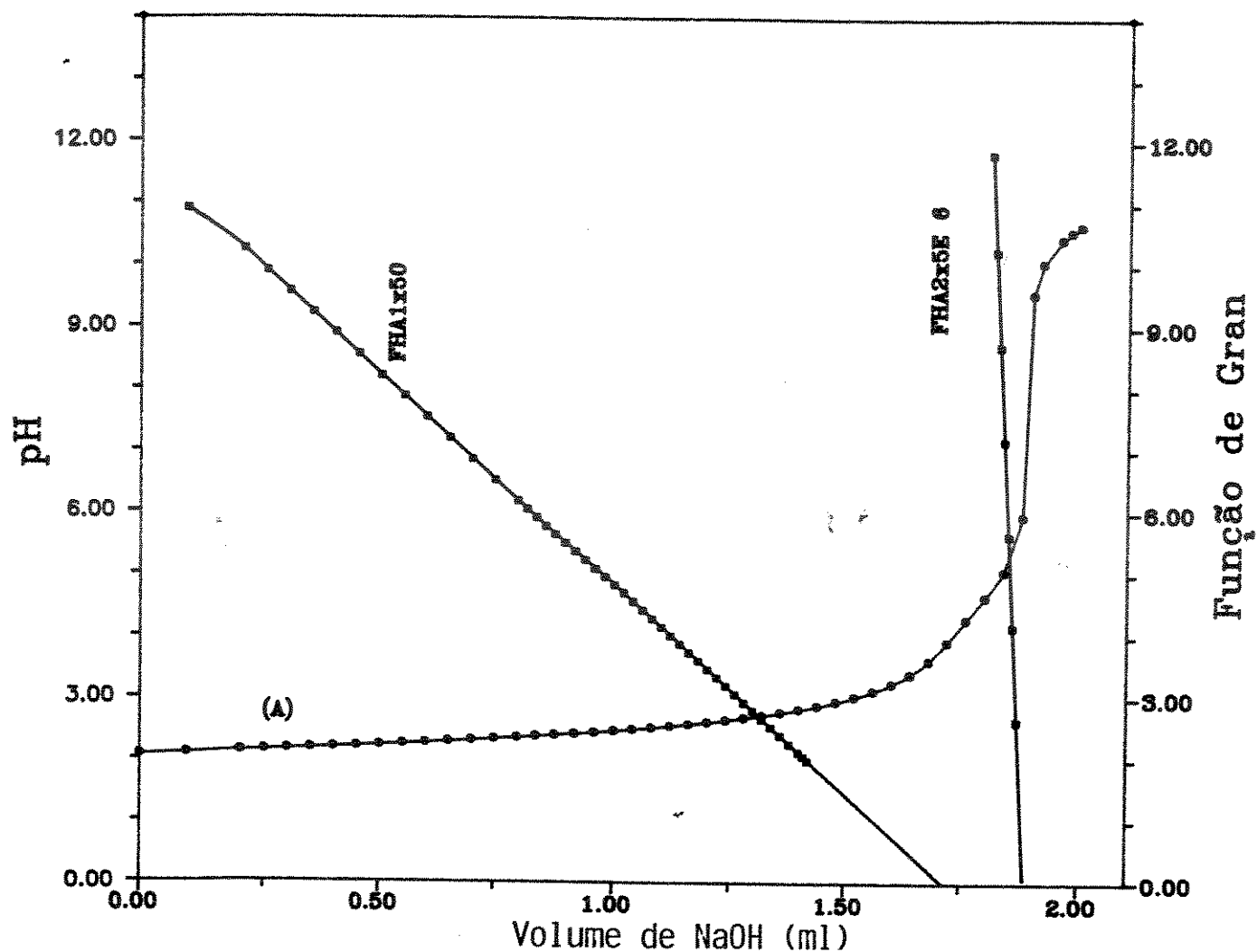


Figura 12 - Curvas obtidas pela aplicação do método linear aos dados da titulação da tabela XXIV.
 A = Curva de titulação obtida graficando-se pH em função do volume de titulante.
 FHA0 e FHA1 = Gráficos das funções de Gran modificadas para os ácidos clorídrico e acético.

Tabela XXV - Dados obtidos na titulação de uma
mistura de ácido clorídrico e acético
com NaOH.

Volume inicial = 20,17 ml

Conc. da solução de NaOH = 0,1276 mol/l

Conc. de ácido clorídrico = $1,073 \times 10^{-2}$ mol/l

Conc. de ácido acético = $9,748 \times 10^{-5}$ mol/l

Volume	pH	Volume	pH	Volume	pH	Volume	pH
0,000	2,020	1,460	2,888	1,708	4,282	1,730	5,959
0,100	2,049	1,480	2,925	1,710	4,348	1,731	6,482
0,200	2,079	1,500	2,964	1,711	4,379	1,733	8,274
0,300	2,111	1,520	3,008	1,712	4,417	1,734	8,627
0,400	2,145	1,540	3,056	1,713	4,454	1,735	8,857
0,500	2,181	1,560	3,110	1,714	4,494	1,736	9,011
0,600	2,221	1,580	3,173	1,715	4,537	1,738	9,234
0,700	2,265	1,600	3,243	1,716	4,578	1,740	9,394
0,800	2,312	1,610	3,284	1,717	4,625	1,745	9,647
0,900	2,364	1,620	3,328	1,718	4,719	1,750	9,816
1,000	2,424	1,630	3,381	1,719	4,737	1,755	9,938
1,050	2,457	1,640	3,432	1,720	4,783	1,760	10,035
1,100	2,492	1,650	3,494	1,721	4,840	1,765	10,115
1,150	2,531	1,660	3,565	1,722	4,905	1,770	10,185
1,200	2,572	1,670	3,650	1,723	4,976	1,775	10,245
1,250	2,619	1,680	3,754	1,724	5,054	1,780	10,298
1,300	2,670	1,690	3,889	1,725	5,137	1,785	10,344
1,350	2,619	1,700	4,070	1,726	5,236	1,790	10,386
1,400	2,793	1,702	4,120	1,727	5,356	1,795	10,425
1,420	2,823	1,704	4,169	1,728	5,504	1,800	10,460
1,440	2,854	1,706	4,221	1,729	5,696		

Tabela XXVI - Aplicação do método linear aos dados
da curva de titulação da tabela
XXV.

PARA O HCl

Volume	pH	FG Refinada	FG Ajustada	Erro(%)
0,100	2,049	0,2182	0,2181	0,0092
0,200	2,079	0,2046	0,2046	0,0109
0,300	2,111	0,1910	0,1910	-0,0101
0,400	2,145	0,1775	0,1775	0,0112
0,500	2,181	0,1641	0,1639	0,1549
0,600	2,221	0,1504	0,1503	0,0617
0,700	2,265	0,1366	0,1368	-0,1381
0,800	2,312	0,1232	0,1232	-0,0441
0,900	2,264	0,1098	0,1097	0,1141
1,000	2,424	0,09606	0,09609	-0,0327
1,050	2,457	0,08924	0,08931	-0,0818
1,100	2,492	0,08252	0,08253	-0,0149
1,150	2,531	0,07561	0,07575	-0,1936
1,200	2,572	0,06895	0,06898	-0,0308
1,250	2,619	0,06202	0,06220	-0,2813
1,300	2,670	0,05527	0,05542	-0,2618
1,350	2,727	0,04858	0,04864	-0,1216
1,400	2,793	0,04181	0,04186	-0,1012
1,420	2,823	0,03905	0,03914	-0,2328
1,440	2,854	0,03693	0,03643	-0,1168
1,460	2,888	0,03367	0,03372	-0,1407
1,480	2,925	0,03094	0,03101	-0,2129
1,500	2,964	0,02830	0,02830	0,0142
1,520	3,008	0,02558	0,02558	-0,0004
1,540	3,056	0,02291	0,02287	0,1765
1,560	3,110	0,02023	0,02016	0,3597
1,580	3,173	0,01749	0,01745	0,2455
1,600	3,243	0,01487	0,01474	0,8954
1,610	3,284	0,01351	0,01338	0,9893

1,620	3,328	0,01219	0,01202	1,3792
1,630	3,381	0,01076	0,01067	0,8588
V_{HCl} (mol/L)	C_{HCl} (mol/L)	Erro(%)	R	Incl. F_{HCl}
1,7087	$1,0801 \times 10^{-2}$	0,6653	-0,999998	0,13559

PARA HA1

Volume	pH	FG Refinada	FG Ajustada	Erro(%)
1,717	4,625	$5,233 \times 10^{-7}$	$4,540 \times 10^{-7}$	15,2686
1,718	4,719	$4,222 \times 10^{-7}$	$4,251 \times 10^{-7}$	-0,6812
1,719	4,737	$4,236 \times 10^{-7}$	$3,962 \times 10^{-7}$	6,9017
1,720	4,783	$3,932 \times 10^{-7}$	$3,673 \times 10^{-7}$	7,0457
1,721	4,840	$3,548 \times 10^{-7}$	$3,384 \times 10^{-7}$	4,8565
1,722	4,905	$3,142 \times 10^{-7}$	$3,095 \times 10^{-7}$	1,5112
1,723	4,976	$2,745 \times 10^{-7}$	$2,806 \times 10^{-7}$	-2,1677
1,724	5,054	$2,361 \times 10^{-7}$	$2,517 \times 10^{-7}$	-6,1759
1,725	5,137	$2,010 \times 10^{-7}$	$2,228 \times 10^{-7}$	-9,7703
1,726	5,236	$1,649 \times 10^{-7}$	$1,939 \times 10^{-7}$	-14,9705
1,727	5,356	$1,288 \times 10^{-7}$	$1,650 \times 10^{-7}$	-21,9311
1,728	5,504	$9,435 \times 10^{-8}$	$1,361 \times 10^{-7}$	-30,6563
1,729	5,696	$6,248 \times 10^{-8}$	$1,072 \times 10^{-7}$	-41,7026
1,730	5,959	$3,512 \times 10^{-8}$	$7,826 \times 10^{-8}$	-55,1222
1,731	6,482	$1,068 \times 10^{-8}$	$4,935 \times 10^{-8}$	-78,3549
1,733	8,274	$-1,231 \times 10^{-8}$	$-8,455 \times 10^{-9}$	45,5833
1,734	8,627	$-2,808 \times 10^{-8}$	$-3,736 \times 10^{-8}$	-24,8305
1,735	8,857	$-4,778 \times 10^{-8}$	$-6,627 \times 10^{-8}$	-27,8897
1,736	9,011	$-6,816 \times 10^{-8}$	$-9,517 \times 10^{-8}$	-28,3798
1,738	9,234	$-1,140 \times 10^{-7}$	$-1,530 \times 10^{-7}$	-25,5132
1,740	9,394	$-1,647 \times 10^{-7}$	$-2,108 \times 10^{-7}$	-21,8458
V_{HA1} (mol/L)	C_{HA1} (mol/L)	Erro(%)	pKa	R
0,0240	$1,5179 \times 10^{-4}$	55,71	4,5390	-0,986560

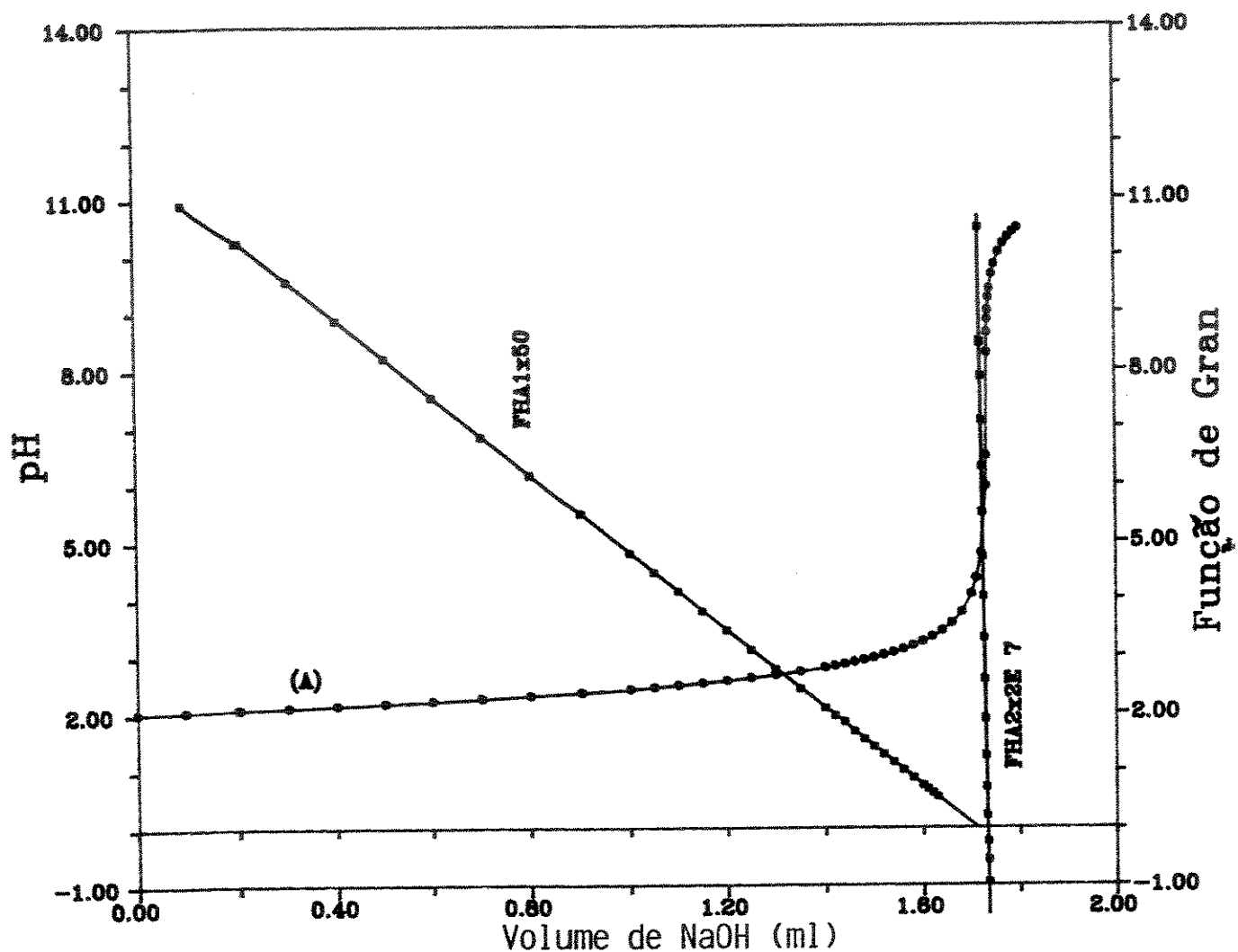


Figura 13 - Curvas obtidas pela aplicação do método linear aos dados da titulação da tabela XXV.
A = Curva de titulação obtida graficando-se pH em função do volume de titulante.
FHA0 e FHA1 = Gráficos das funções de Gran modificadas para os ácidos clorídrico e acético.

Tabela XXVII - Dados obtidos para a titulação de uma mistura de ácido clorídrico e acético com NaOH.

Volume inicial = 20,27 ml

Conc. da solução de NaOH = 0,1276 mol/l

Conc. de ácido clorídrico = $1,042 \times 10^{-3}$ mol/l

Conc. de ácido acético = $9,913 \times 10^{-3}$ mol/l

Volume	pH	Volume	pH	Volume	pH	Volume	pH
0,000	2,952	0,300	3,700	1,300	5,026	1,710	6,230
0,020	2,996	0,350	3,811	1,351	5,098	1,720	6,363
0,040	3,040	0,400	3,908	1,400	5,173	1,730	6,554
0,060	3,085	0,450	3,993	1,450	5,260	1,740	6,872
0,080	3,128	0,500	4,070	1,500	5,354	1,750	8,341
0,100	3,178	0,550	4,140	1,520	5,400	1,760	9,552
0,110	3,201	0,600	4,221	1,540	5,444	1,770	9,875
0,120	3,229	0,650	4,279	1,560	5,497	1,780	10,073
0,130	3,253	0,700	4,339	1,580	5,551	1,790	10,211
0,140	3,284	0,750	4,396	1,600	5,611	1,800	10,313
0,150	3,312	0,800	4,453	1,610	5,644	1,820	10,475
0,160	0,334	0,850	4,508	1,620	5,682	1,840	10,592
0,170	3,368	0,900	4,563	1,630	5,720	1,860	10,683
0,180	3,391	0,950	4,617	1,640	5,764	1,880	10,760
0,190	3,420	1,000	4,670	1,650	5,807	1,900	10,823
0,200	3,444	1,050	4,725	1,660	5,858	1,920	10,880
0,220	3,503	1,100	4,780	1,670	5,914	1,940	10,931
0,240	3,551	1,150	4,839	1,680	5,973	1,960	10,977
0,260	3,607	1,200	4,898	1,690	6,047	1,980	11,018
0,280	3,654	1,250	4,961	1,700	6,127	2,000	11,055

Tabela XXVIII - Aplicação do método linear aos dados da curva de titulação da tabela XXVII.

PARA O HCl

Volume	pH	FG Refinada	FG Ajustada	Erro(%)
0,020	2,996	$1,874 \times 10^{-2}$	$1,864 \times 10^{-2}$	0,5548
0,040	3,040	$1,602 \times 10^{-2}$	$1,609 \times 10^{-2}$	-0,4436
0,060	3,085	$1,340 \times 10^{-2}$	$1,354 \times 10^{-2}$	-1,0248
0,080	3,128	$1,103 \times 10^{-2}$	$1,099 \times 10^{-2}$	0,4288
0,100	3,178	$8,420 \times 10^{-3}$	$8,437 \times 10^{-3}$	-0,2000
0,110	3,201	$7,259 \times 10^{-3}$	$7,161 \times 10^{-3}$	1,3649
0,120	3,229	$5,874 \times 10^{-3}$	$5,886 \times 10^{-3}$	-0,2075
0,130	3,253	$4,709 \times 10^{-3}$	$4,611 \times 10^{-3}$	2,1384
0,140	3,284	$3,228 \times 10^{-3}$	$3,335 \times 10^{-3}$	-3,2285
V_{HCl} (mol/l)	C_{HCl} (mol/l)	Erro(%)	R	Incl. F_{HCl}
0,1662	$1,0457 \times 10^{-3}$	0,3827	-0,999848	0,127533

PARA HA1

Volume	pH	FG Refinada	FG Ajustada	Erro(%)
0,800	4,453	$2,602 \times 10^{-5}$	$2,608 \times 10^{-5}$	-0,2210
0,850	4,508	$2,467 \times 10^{-5}$	$2,470 \times 10^{-5}$	-0,0996
0,900	4,563	$2,328 \times 10^{-5}$	$2,332 \times 10^{-5}$	-0,1577
0,950	4,627	$2,193 \times 10^{-5}$	$2,194 \times 10^{-5}$	-0,0652
1,000	4,670	$2,062 \times 10^{-5}$	$2,056 \times 10^{-5}$	0,2737
1,050	4,725	$1,923 \times 10^{-5}$	$1,918 \times 10^{-5}$	0,2611
1,100	4,780	$1,789 \times 10^{-5}$	$1,781 \times 10^{-5}$	0,4641
1,150	4,839	$1,644 \times 10^{-5}$	$1,643 \times 10^{-5}$	0,0698
1,200	4,898	$1,507 \times 10^{-5}$	$1,505 \times 10^{-5}$	0,1372
1,250	4,961	$1,366 \times 10^{-5}$	$1,367 \times 10^{-5}$	-0,0996
1,300	5,026	$1,229 \times 10^{-5}$	$1,229 \times 10^{-5}$	0,0200
1,351	5,098	$1,088 \times 10^{-5}$	$1,089 \times 10^{-5}$	-0,0586
1,400	5,173	$9,529 \times 10^{-6}$	$9,535 \times 10^{-6}$	-0,0661

1,450	5,260	$8,112 \times 10^{-6}$	$8,157 \times 10^{-6}$	-0,5468
1,500	5,354	$6,786 \times 10^{-6}$	$6,778 \times 10^{-6}$	0,1076
1,520	5,400	$6,194 \times 10^{-6}$	$6,227 \times 10^{-6}$	-0,5229
1,540	5,444	$5,680 \times 10^{-6}$	$5,676 \times 10^{-6}$	0,0710
1,560	5,497	$5,100 \times 10^{-6}$	$5,124 \times 10^{-6}$	-0,4781
1,580	5,551	$4,568 \times 10^{-6}$	$4,573 \times 10^{-6}$	-0,1149
1,600	5,611	$4,034 \times 10^{-6}$	$4,021 \times 10^{-6}$	0,3129
1,610	5,644	$3,765 \times 10^{-6}$	$3,746 \times 10^{-6}$	0,5065
V_{HA1} (mol/L)	C_{HA1} (mol/L)	Erro(%)	pKa	R
1,5797	$9,9421 \times 10^{-3}$	0,2942	4,5596	-0,999989

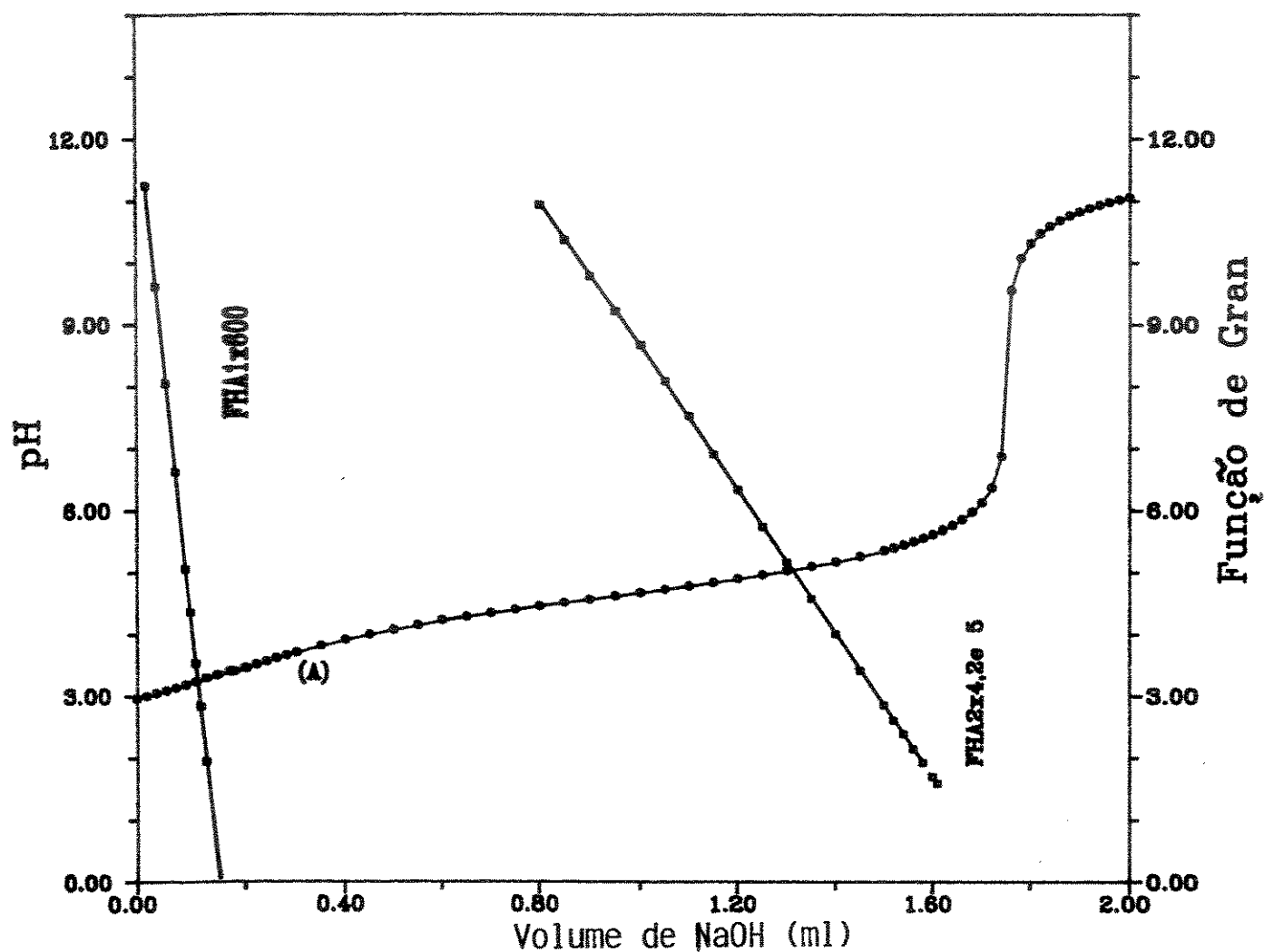


Figura 14 - Curvas obtidas pela aplicação do método linear aos dados da titulação da tabela XXVII. A = Curva de titulação obtida graficando-se pH em função do volume de titulante. FHA0 e FHA1 = Gráficos das funções de Gran modificadas para os ácidos clorídrico e acético.

Tabela XXIX - Dados obtidos para a titulação de uma mistura de ácido clorídrico e acético com NaOH.

Volume inicial = 40,39 ml

Conc. da solução de NaOH = 0,1276 mol/l

Conc. de ácido clorídrico = $1,043 \times 10^{-4}$ mol/l

Conc. de ácido acético = $9,913 \times 10^{-3}$ mol/l.

Volume	pH	Volume	pH	Volume	pH	Volume	pH
0,000	3,316	0,100	3,453	2,000	4,847	2,880	5,570
0,002	3,319	0,150	3,524	2,050	4,876	2,900	5,600
0,004	3,323	0,200	3,591	2,100	4,903	2,920	5,631
0,006	3,326	0,250	3,654	2,150	4,933	2,940	5,665
0,008	3,329	0,300	3,712	2,200	4,964	2,960	5,697
0,010	3,331	0,400	3,821	2,250	4,996	2,980	5,737
0,012	3,333	0,500	3,917	2,300	5,031	3,000	5,778
0,014	3,335	0,600	4,004	2,350	5,067	3,020	5,824
0,016	3,338	0,700	4,082	2,400	5,100	3,040	5,876
0,018	3,342	0,800	4,154	2,450	5,136	3,060	5,933
0,020	3,345	0,900	4,223	2,500	5,176	3,080	5,991
0,022	3,348	1,000	4,285	2,550	5,216	3,100	6,064
0,024	3,350	1,100	4,347	2,600	5,260	3,120	6,148
0,026	3,352	1,200	4,405	2,620	5,278	3,140	6,256
0,028	3,355	1,300	4,462	2,640	5,296	3,160	6,386
0,030	3,359	1,400	4,518	2,660	5,314	3,180	6,578
0,032	3,361	1,500	4,573	2,680	5,333	3,200	6,927
0,034	3,364	1,550	4,596	2,700	5,352	3,220	8,540
0,036	3,367	1,600	4,624	2,720	5,374	3,240	9,579
0,038	3,370	1,650	4,654	2,740	5,396	3,260	9,882
0,040	3,372	1,700	4,681	2,760	5,414	3,280	10,069
0,050	3,386	1,750	4,708	2,780	5,437	3,300	10,201
0,060	3,399	1,800	4,732	2,800	5,464	3,350	10,431
0,070	3,414	1,850	4,762	2,820	5,486	3,400	10,578
0,080	3,428	1,900	4,787	2,840	5,512	3,450	10,688
0,090	3,442	1,950	4,816	2,860	5,540	3,500	10,777

Tabela XXX - Aplicação do método linear aos dados
da curva de titulação da tabela
XXIX.

PARA O HCl

Volume	pH	FG Refinada	FG Ajustada	Erro(%)
0,004	3,323	$3,928 \times 10^{-3}$	$3,925 \times 10^{-3}$	0,0798
0,006	3,326	$3,647 \times 10^{-3}$	$3,679 \times 10^{-3}$	-0,8739
0,008	3,329	$3,366 \times 10^{-3}$	$3,433 \times 10^{-3}$	-1,9551
0,010	3,331	$3,179 \times 10^{-3}$	$3,186 \times 10^{-3}$	-0,2467
0,012	3,333	$2,992 \times 10^{-3}$	$2,940 \times 10^{-3}$	1,7528
0,014	3,335	$2,805 \times 10^{-3}$	$2,694 \times 10^{-3}$	4,1205
0,016	3,338	$2,525 \times 10^{-3}$	$2,448 \times 10^{-3}$	3,1373
0,018	3,342	$2,151 \times 10^{-3}$	$2,202 \times 10^{-3}$	-2,3099
0,020	3,345	$1,871 \times 10^{-3}$	$1,956 \times 10^{-3}$	-4,3209
V_{HCl} (mol/L) 0,0359	C_{HCl} (mol/L) $1,1333 \times 10^{-4}$	Erro(%) 5,5615	R -0,995054	Incl. F_{HCl} 0,123066

PARA HA1

Volume	pH	FG Refinada	FG Ajustada	Erro(%)
1,750	4,708	$4,037 \times 10^{-5}$	$4,055 \times 10^{-5}$	-0,4352
1,800	4,732	$3,929 \times 10^{-5}$	$3,916 \times 10^{-5}$	0,3476
1,850	4,762	$3,769 \times 10^{-5}$	$3,777 \times 10^{-5}$	-0,2073
1,900	4,787	$3,655 \times 10^{-5}$	$3,638 \times 10^{-5}$	0,4579
1,950	4,816	$3,509 \times 10^{-5}$	$3,499 \times 10^{-5}$	0,2747
2,000	4,847	$3,351 \times 10^{-5}$	$3,360 \times 10^{-5}$	-0,2770
2,050	4,876	$3,213 \times 10^{-5}$	$3,222 \times 10^{-5}$	-0,2577
2,100	4,903	$3,094 \times 10^{-5}$	$3,083 \times 10^{-5}$	0,3506
2,150	4,933	$2,956 \times 10^{-5}$	$2,944 \times 10^{-5}$	0,4134
2,200	4,964	$2,817 \times 10^{-5}$	$2,805 \times 10^{-5}$	0,4140
2,250	4,996	$2,676 \times 10^{-5}$	$2,666 \times 10^{-5}$	0,3780
2,300	5,031	$2,524 \times 10^{-5}$	$2,528 \times 10^{-5}$	-0,1280

2,350	5,067	$2,374 \times 10^{-5}$	$2,389 \times 10^{-5}$	-0,6068
2,400	5,100	$2,248 \times 10^{-5}$	$2,250 \times 10^{-5}$	-0,1035
2,450	5,136	$2,112 \times 10^{-5}$	$2,111 \times 10^{-5}$	0,0481
2,500	5,176	$1,966 \times 10^{-5}$	$1,972 \times 10^{-5}$	-0,3296
2,550	5,216	$1,829 \times 10^{-5}$	$1,833 \times 10^{-5}$	-0,2512
2,600	5,260	$1,685 \times 10^{-5}$	$1,695 \times 10^{-5}$	-0,5560
2,620	5,278	$1,629 \times 10^{-5}$	$1,639 \times 10^{-5}$	-0,5985
2,640	5,296	$1,575 \times 10^{-5}$	$1,584 \times 10^{-5}$	-0,5326
2,660	5,314	$1,523 \times 10^{-5}$	$1,528 \times 10^{-5}$	-0,3498
2,680	5,333	$1,468 \times 10^{-5}$	$1,472 \times 10^{-5}$	-0,2701
2,700	5,352	$1,416 \times 10^{-5}$	$1,417 \times 10^{-5}$	-0,0539
2,720	5,374	$1,356 \times 10^{-5}$	$1,361 \times 10^{-5}$	-0,3795
2,740	5,396	$1,299 \times 10^{-5}$	$1,306 \times 10^{-5}$	-0,5437
2,760	5,414	$1,255 \times 10^{-5}$	$1,250 \times 10^{-5}$	0,3876
2,780	5,437	$1,199 \times 10^{-5}$	$1,195 \times 10^{-5}$	0,3600
2,800	5,464	$1,135 \times 10^{-5}$	$1,139 \times 10^{-5}$	-0,3779
2,820	5,486	$1,087 \times 10^{-5}$	$1,084 \times 10^{-5}$	0,2688
2,840	5,512	$1,031 \times 10^{-5}$	$1,028 \times 10^{-5}$	0,2517
2,860	5,540	$9,733 \times 10^{-6}$	$9,727 \times 10^{-6}$	0,0612
2,880	5,570	$9,147 \times 10^{-6}$	$9,172 \times 10^{-6}$	-0,2679
2,900	5,600	$8,596 \times 10^{-6}$	$8,617 \times 10^{-6}$	-0,2349
2,920	5,631	$8,060 \times 10^{-6}$	$8,061 \times 10^{-6}$	-0,0207
2,940	5,665	$7,504 \times 10^{-6}$	$7,506 \times 10^{-6}$	-0,0266
2,960	5,697	$7,019 \times 10^{-6}$	$6,951 \times 10^{-6}$	0,9773
2,980	5,737	$6,445 \times 10^{-6}$	$6,396 \times 10^{-6}$	0,7677
3,000	5,778	$5,904 \times 10^{-6}$	$5,840 \times 10^{-6}$	1,0851
3,020	5,824	$5,346 \times 10^{-6}$	$5,285 \times 10^{-6}$	1,1523
3,040	5,876	$4,774 \times 10^{-6}$	$4,730 \times 10^{-6}$	0,9406

V_{HA1} (mol/l)
3,1745

C_{HA1} (mol/l)
 $1,0023 \times 10^{-2}$

Error(%)
0,9687

pKa
4,5565

R
-0,999973

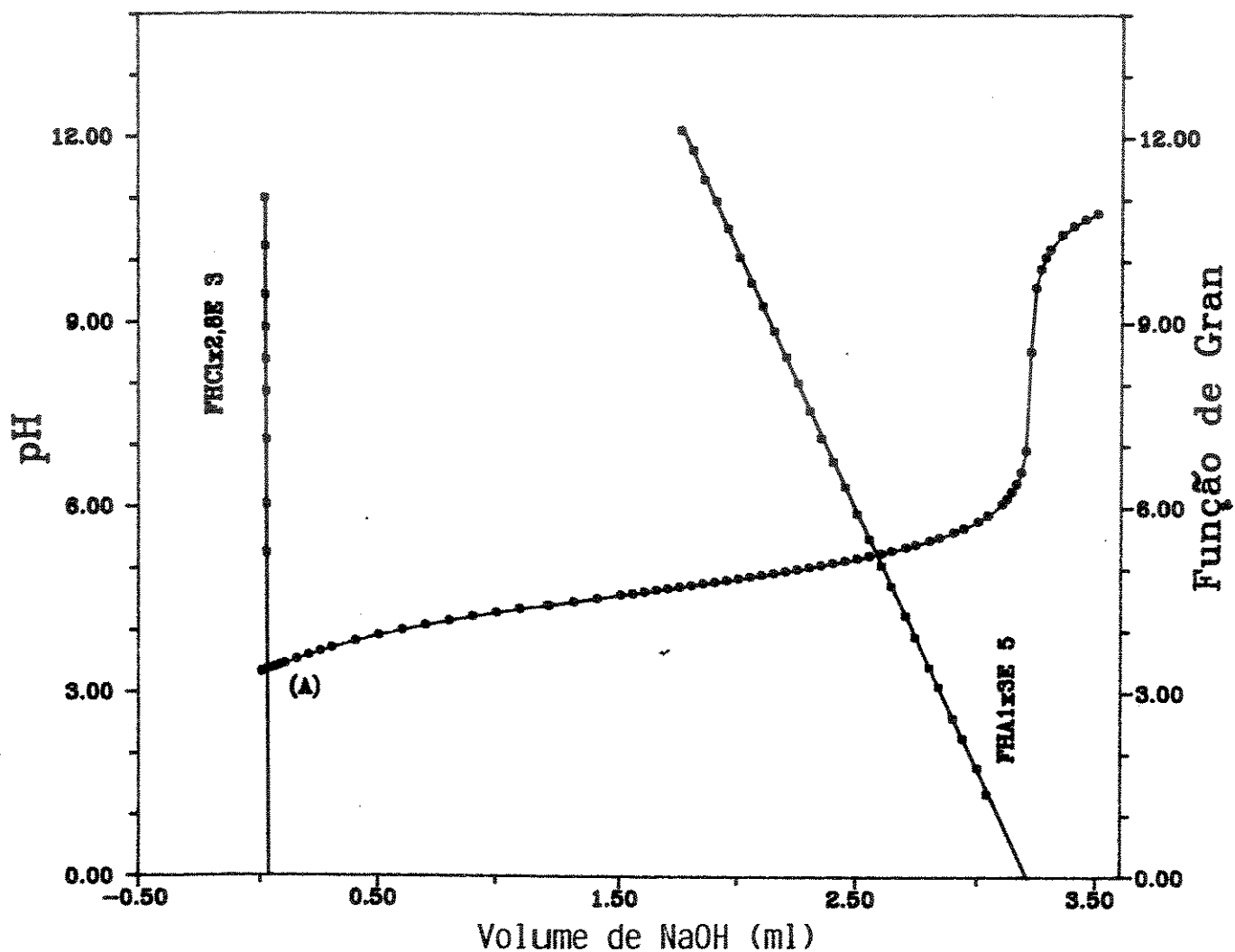


Figura 15 - Curvas obtidas pela aplicação do método linear aos dados da titulação da tabela XXIX.
 A = Curva de titulação obtida graficando-se pH em função do volume de titulante.
 FHA0 e FHA1 = Gráficos das funções de Gran modificadas para os ácidos clorídrico e acético.

Tabela XXXI - Dados obtidos para a titulação de uma mistura de ácido clorídrico e acético com NaOH.

Volume inicial = 20,07 ml

Conc. da solução de NaOH = 0,1161 mol/l

Conc. de ácido clorídrico = $1,079 \times 10^{-3}$ mol/l

Conc. de ácido acético = $1,001 \times 10^{-3}$ mol/l.

Volume	pH	Volume	pH	Volume	pH	Volume	pH
0,0000	2,950	0,1100	3,310	0,2200	4,143	0,3300	5,313
0,0050	2,962	0,1150	3,333	0,2250	4,191	0,3350	5,416
0,0100	2,973	0,1200	3,359	0,2300	4,236	0,3400	5,543
0,0150	2,987	0,1250	3,386	0,2350	4,282	0,3450	5,708
0,0200	2,999	0,1300	3,415	0,2400	4,327	0,3500	5,952
0,0250	3,012	0,1350	3,443	0,2450	4,371	0,3550	6,437
0,0300	3,026	0,1400	3,474	0,2500	4,417	0,3600	8,629
0,0350	3,038	0,1450	3,504	0,2550	4,461	0,3650	9,258
0,0400	3,053	0,1500	3,540	0,2600	4,507	0,3700	9,527
0,0450	3,068	0,1550	3,574	0,2650	4,551	0,3750	9,698
0,0500	3,083	0,1600	3,612	0,2700	4,598	0,3800	9,821
0,0550	3,098	0,1650	3,650	0,2750	4,644	0,3900	10,000
0,0600	3,114	0,1700	3,690	0,2800	4,691	0,4000	10,125
0,0650	3,131	0,1750	3,732	0,2850	4,740	0,4100	10,225
0,0700	3,147	0,1800	3,775	0,2900	4,789	0,4200	10,304
0,0750	3,164	0,1850	3,820	0,2950	4,840	0,4300	10,374
0,0800	3,185	0,1900	3,864	0,3000	4,894	0,4400	10,431
0,0850	3,203	0,1950	3,910	0,3050	4,949	0,4500	10,484
0,0900	3,222	0,2000	3,957	0,3100	5,010	0,4600	10,531
0,0950	3,244	0,2050	4,003	0,3150	5,075	0,4700	10,571
0,1000	3,264	0,2100	4,052	0,3200	5,146	0,4800	10,607
0,1050	3,288	0,2150	4,098	0,3250	5,225	0,4900	10,644
						0,5000	10,678

Tabela XXXII - Aplicação do método linear aos dados da curva de titulação da tabela XXXI.

PARA O HCl

Volume	pH	FG Refinada	FG Ajustada	Erro(%)
0,0950	3,244	$1,059 \times 10^{-2}$	$1,059 \times 10^{-2}$	-0,0274
0,1000	3,264	$1,002 \times 10^{-2}$	$1,000 \times 10^{-2}$	0,2128
0,1050	3,288	$9,394 \times 10^{-3}$	$9,415 \times 10^{-2}$	-0,2259
0,1100	3,310	$8,834 \times 10^{-3}$	$8,827 \times 10^{-3}$	0,0770
0,1200	3,359	$7,864 \times 10^{-3}$	$7,651 \times 10^{-3}$	0,1685
0,1300	3,415	$6,453 \times 10^{-3}$	$6,475 \times 10^{-3}$	-0,3517
0,1400	3,474	$5,287 \times 10^{-3}$	$5,299 \times 10^{-3}$	-0,2344
0,1450	3,504	$4,729 \times 10^{-3}$	$4,711 \times 10^{-3}$	0,3753
0,1500	3,540	$4,109 \times 10^{-3}$	$4,123 \times 10^{-3}$	-0,3505
0,1550	3,574	$3,546 \times 10^{-3}$	$3,535 \times 10^{-3}$	0,3109
0,1600	3,612	$2,929 \times 10^{-3}$	$2,947 \times 10^{-3}$	-0,6213
0,1700	3,690	$1,774 \times 10^{-3}$	$1,771 \times 10^{-3}$	0,1472
0,1750	3,732	$1,182 \times 10^{-3}$	$1,183 \times 10^{-3}$	-0,1208
0,1800	3,775	$6,094 \times 10^{-4}$	$5,953 \times 10^{-4}$	2,3768
0,1850	3,820	$8,675 \times 10^{-6}$	$7,255 \times 10^{-6}$	19,5668
V_{HCl} (mol/l)	C_{HCl} (mol/l)	Erro(%)	R	Incl. F_{HCl}
0,1851	$1,0707 \times 10^{-3}$	-0,5147	-0,999990	0,117602

PARA HA1

Volume	pH	FG Refinada	FG Ajustada	Erro(%)
0,2850	4,740	$1,964 \times 10^{-6}$	$1,967 \times 10^{-6}$	-0,1090
0,2900	4,789	$1,831 \times 10^{-6}$	$1,830 \times 10^{-6}$	0,0364
0,2950	4,840	$1,697 \times 10^{-6}$	$1,693 \times 10^{-6}$	0,2036
0,3000	4,894	$1,558 \times 10^{-6}$	$1,557 \times 10^{-6}$	0,0999
0,3050	4,949	$1,423 \times 10^{-6}$	$1,420 \times 10^{-6}$	0,2543
0,3100	5,010	$1,284 \times 10^{-6}$	$1,283 \times 10^{-6}$	0,0416
0,3150	5,075	$1,147 \times 10^{-6}$	$1,146 \times 10^{-6}$	0,0762
0,3200	5,146	$1,008 \times 10^{-6}$	$1,010 \times 10^{-6}$	-0,1251

0,3300	5,313	$7,327 \times 10^{-7}$	$7,363 \times 10^{-7}$	-0,4928
0,3400	5,543	$4,592 \times 10^{-7}$	$4,629 \times 10^{-7}$	-0,8058
0,3450	5,708	$3,230 \times 10^{-7}$	$3,262 \times 10^{-7}$	-0,9790
0,3500	5,952	$1,898 \times 10^{-7}$	$1,895 \times 10^{-7}$	0,1486
0,3550	6,437	$6,370 \times 10^{-8}$	$5,282 \times 10^{-8}$	20,5877
$V_{HA1} \text{ (mol/L)}$	$C_{HA1} \text{ (mol/L)}$	Erro(%)	pKa	R
0,1719	$9,9440 \times 10^{-4}$	0,8139	4,5632	-0,999979

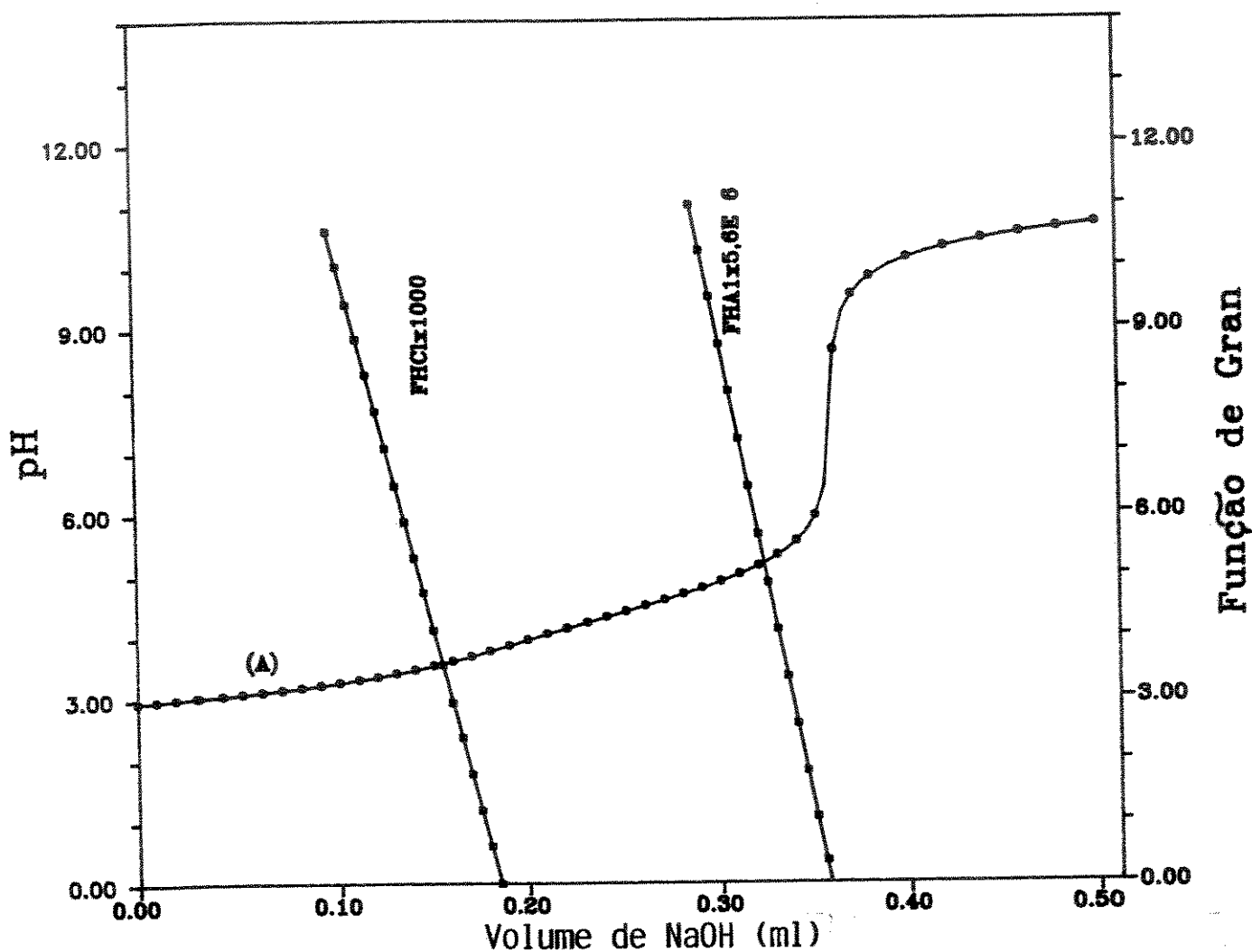


Figura 16 - Curvas obtidas pela aplicação do método linear aos dados da titulação da tabela XXXI.
A = Curva de titulação obtida graficando-se pH em função do volume de titulante.
FHA0 e FHA1 = Gráficos das funções de Gran modificadas para os ácidos clorídrico e acético.

Tabela XXXIII - Dados obtidos para a titulação de uma mistura de ácido clorídrico e acético com NaOH.

Volume inicial = 30,15 ml

Conc. da solução de NaOH = 0,1161 mol/l

Conc. de ácido clorídrico = $1,075 \times 10^{-3}$ mol/l

Conc. de ácido acético = $1,001 \times 10^{-4}$ mol/l.

Volume	pH	Volume	pH	Volume	pH	Volume	pH
0,0000	3,038	0,1750	3,479	0,2640	4,231	0,2920	5,054
0,0100	3,055	0,1800	3,501	0,2660	4,269	0,2930	5,107
0,0200	3,072	0,1850	3,524	0,2680	4,308	0,2940	5,165
0,0300	3,089	0,1900	3,549	0,2700	4,349	0,2950	5,228
0,0400	3,108	0,1950	3,574	0,2710	4,370	0,2960	5,300
0,0500	3,127	0,2000	3,602	0,2720	4,394	0,2970	5,380
0,0600	3,146	0,2050	3,631	0,2730	4,417	0,2980	5,463
0,0700	3,167	0,2100	3,662	0,2740	4,441	0,2990	5,571
0,0800	3,189	0,2150	3,695	0,2750	4,466	0,3000	5,694
0,0900	3,212	0,2200	3,729	0,2760	4,491	0,3010	5,871
0,1000	3,236	0,2250	3,767	0,2770	4,517	0,3020	6,122
0,1050	3,249	0,2300	3,808	0,2780	4,543	0,3030	6,683
0,1100	3,262	0,2350	3,854	0,2790	4,571	0,3040	7,868
0,1150	3,276	0,2400	3,903	0,2800	4,600	0,3051	8,407
0,1200	3,289	0,2420	3,924	0,2810	4,630	0,3075	8,906
0,1250	3,304	0,2440	3,946	0,2820	4,661	0,3100	9,162
0,1300	3,318	0,2460	3,969	0,2830	4,692	0,3150	9,463
0,1350	3,334	0,2480	3,993	0,2840	4,725	0,3200	9,645
0,1400	3,349	0,2500	4,017	0,2850	4,761	0,3250	9,777
0,1450	3,366	0,2520	4,043	0,2860	4,796	0,3300	9,880
0,1500	3,383	0,2541	4,072	0,2870	4,834	0,3350	9,964
0,1550	3,401	0,2560	4,100	0,2880	4,873	0,3400	10,034
0,1600	3,419	0,2580	4,130	0,2890	4,913		
0,1650	3,438	0,2600	4,162	0,2900	4,958		
0,1700	3,458	0,2620	4,196	0,2910	5,002		

Tabela XXXIV - Aplicação do método linear aos dados da curva de titulação da tabela XXXIII.

PARA O HCl

Volume	pH	FG Refinada	FG Ajustada	Erro(%)
0,0000	3,038	$3,651 \times 10^{-2}$	$3,636 \times 10^{-2}$	0,4147
0,0100	3,055	$3,512 \times 10^{-2}$	$3,504 \times 10^{-2}$	0,2241
0,0200	3,072	$3,377 \times 10^{-2}$	$3,371 \times 10^{-2}$	0,1753
0,0300	3,089	$3,248 \times 10^{-2}$	$3,239 \times 10^{-2}$	0,2797
0,0400	3,108	$3,109 \times 10^{-2}$	$3,107 \times 10^{-2}$	0,0859
0,0500	3,217	$2,976 \times 10^{-2}$	$2,974 \times 10^{-2}$	0,0720
0,0600	3,146	$2,849 \times 10^{-2}$	$2,842 \times 10^{-2}$	0,2543
0,0700	3,167	$2,715 \times 10^{-2}$	$2,710 \times 10^{-2}$	0,1868
0,0800	3,189	$2,580 \times 10^{-2}$	$2,577 \times 10^{-2}$	0,1227
0,0900	3,212	$2,447 \times 10^{-2}$	$2,445 \times 10^{-2}$	0,0863
0,1000	3,236	$2,315 \times 10^{-2}$	$2,313 \times 10^{-2}$	0,1058
0,1050	3,249	$2,246 \times 10^{-2}$	$2,246 \times 10^{-2}$	0,0013
0,1100	3,262	$2,180 \times 10^{-2}$	$2,180 \times 10^{-2}$	-0,0183
0,1150	3,276	$2,110 \times 10^{-2}$	$2,114 \times 10^{-2}$	-0,1805
0,1200	3,289	$2,048 \times 10^{-2}$	$2,048 \times 10^{-2}$	-0,0143
0,1250	3,304	$1,977 \times 10^{-2}$	$1,982 \times 10^{-2}$	-0,2122
0,1300	3,318	$1,914 \times 10^{-2}$	$1,915 \times 10^{-2}$	-0,0687
0,1350	3,334	$1,844 \times 10^{-2}$	$1,849 \times 10^{-2}$	-0,2757
0,1400	3,349	$1,781 \times 10^{-2}$	$1,783 \times 10^{-2}$	-0,1252
0,1450	3,366	$1,712 \times 10^{-2}$	$1,717 \times 10^{-2}$	-0,3090
0,1500	3,383	$1,645 \times 10^{-2}$	$1,651 \times 10^{-2}$	-0,3497
0,1550	3,401	$1,577 \times 10^{-2}$	$1,585 \times 10^{-2}$	-0,4702
0,1600	3,419	$1,512 \times 10^{-2}$	$1,518 \times 10^{-2}$	-0,4239
0,1650	3,438	$1,446 \times 10^{-2}$	$1,452 \times 10^{-2}$	-0,4308
0,1700	3,458	$1,379 \times 10^{-2}$	$1,386 \times 10^{-2}$	-0,4756
0,1750	3,479	$1,313 \times 10^{-2}$	$1,320 \times 10^{-2}$	-0,5404
0,1800	3,501	$1,246 \times 10^{-2}$	$1,254 \times 10^{-2}$	-0,6048
0,1850	3,524	$1,180 \times 10^{-2}$	$1,188 \times 10^{-2}$	-0,6456
0,1900	3,549	$1,112 \times 10^{-2}$	$1,121 \times 10^{-2}$	-0,8731

0,1950	3,574	$1,047 \times 10^{-2}$	$1,055 \times 10^{-2}$	-0,7804
0,2000	3,602	$9,786 \times 10^{-3}$	$9,890 \times 10^{-3}$	-1,0462
0,2050	3,631	$9,122 \times 10^{-3}$	$9,228 \times 10^{-3}$	-1,1500
0,2100	3,662	$8,456 \times 10^{-3}$	$8,566 \times 10^{-3}$	-1,2804
0,2150	3,695	$7,795 \times 10^{-3}$	$7,904 \times 10^{-3}$	-1,3757
0,2200	3,729	$7,162 \times 10^{-3}$	$7,242 \times 10^{-3}$	-1,1115
0,2250	3,767	$6,506 \times 10^{-3}$	$6,581 \times 10^{-3}$	-1,1337
0,2300	3,808	$5,855 \times 10^{-3}$	$5,919 \times 10^{-3}$	-1,0818
0,2350	3,854	$5,187 \times 10^{-3}$	$5,257 \times 10^{-3}$	-1,3286
0,2400	3,903	$4,542 \times 10^{-3}$	$4,595 \times 10^{-3}$	-1,1648
0,2420	3,924	$4,284 \times 10^{-3}$	$4,331 \times 10^{-3}$	-1,0763
0,2440	3,946	$4,025 \times 10^{-3}$	$4,066 \times 10^{-3}$	-1,0021
0,2460	3,969	$3,766 \times 10^{-3}$	$3,801 \times 10^{-3}$	-0,9214
0,2480	3,993	$3,508 \times 10^{-3}$	$3,536 \times 10^{-3}$	-0,8089
0,2500	4,017	$3,261 \times 10^{-3}$	$3,272 \times 10^{-3}$	-0,3262
0,2520	4,043	$3,006 \times 10^{-3}$	$3,007 \times 10^{-3}$	-0,0367
0,2541	4,072	$2,735 \times 10^{-3}$	$2,729 \times 10^{-3}$	0,2294
0,2560	4,100	$2,487 \times 10^{-3}$	$2,478 \times 10^{-3}$	0,3856
0,2580	4,130	$2,234 \times 10^{-3}$	$2,213 \times 10^{-3}$	0,9751
0,2600	4,162	$1,979 \times 10^{-3}$	$1,948 \times 10^{-3}$	1,5782
0,2620	4,196	$1,722 \times 10^{-3}$	$1,683 \times 10^{-3}$	2,2880
0,2640	4,231	$1,472 \times 10^{-3}$	$1,419 \times 10^{-3}$	3,7463
0,2660	4,269	$1,216 \times 10^{-3}$	$1,154 \times 10^{-3}$	5,3271
0,2680	4,308	$9,673 \times 10^{-4}$	$8,893 \times 10^{-4}$	8,7709
0,2700	4,349	$7,212 \times 10^{-4}$	$6,246 \times 10^{-4}$	15,4708
0,2710	4,370	$6,006 \times 10^{-4}$	$4,922 \times 10^{-4}$	22,0161
0,2720	4,394	$4,670 \times 10^{-4}$	$3,599 \times 10^{-3}$	29,7607
0,2730	4,417	$3,429 \times 10^{-4}$	$2,275 \times 10^{-4}$	50,7274
0,2740	4,441	$2,175 \times 10^{-4}$	$9,516 \times 10^{-5}$	125,5163
0,2750	4,466	$9,088 \times 10^{-5}$	$-3,720 \times 10^{-5}$	244,3288
0,2760	4,491	$-3,172 \times 10^{-5}$	$-1,696 \times 10^{-4}$	81,2916
0,2770	4,517	$-1,552 \times 10^{-5}$	$-3,019 \times 10^{-4}$	48,5906

V_{HCl} (mol/l)	C_{HCl} (mol/l)	Erro(%)	R	Incl. F_{HCl}
0,2747	$1,0579 \times 10^{-3}$	-1,5907	-0,999977	0,13236

PARA HA1

Volume	pH	FG Refinada	FG Ajustada	Erro(%)
0,2900	4,958	$3,891 \times 10^{-7}$	$3,819 \times 10^{-7}$	1,8858
0,2910	5,002	$3,599 \times 10^{-7}$	$3,530 \times 10^{-7}$	1,9557
0,2920	5,054	$3,264 \times 10^{-7}$	$3,241 \times 10^{-7}$	0,7050
0,2930	5,107	$2,956 \times 10^{-7}$	$2,953 \times 10^{-7}$	0,1187
0,2940	5,165	$2,647 \times 10^{-7}$	$2,664 \times 10^{-7}$	-0,6622
0,2950	5,228	$2,343 \times 10^{-7}$	$2,376 \times 10^{-7}$	-1,3982
0,2960	5,300	$2,030 \times 10^{-7}$	$2,087 \times 10^{-7}$	-2,7289
0,2970	5,380	$1,728 \times 10^{-7}$	$1,798 \times 10^{-7}$	-3,9422
0,2980	5,463	$1,461 \times 10^{-7}$	$1,510 \times 10^{-7}$	-3,2300
0,2990	5,571	$1,165 \times 10^{-7}$	$1,221 \times 10^{-7}$	-4,5673
0,3000	5,694	$8,984 \times 10^{-8}$	$9,326 \times 10^{-8}$	-3,6644
0,3010	5,871	$6,109 \times 10^{-8}$	$6,440 \times 10^{-8}$	-5,1326
0,3020	6,122	$3,499 \times 10^{-8}$	$3,554 \times 10^{-8}$	-1,5537
0,3030	6,683	$9,427 \times 10^{-9}$	$6,678 \times 10^{-9}$	41,1626
0,3040	7,868	$-6,068 \times 10^{-9}$	$-2,218 \times 10^{-8}$	72,6433
V_{HA1} (mol/L)	C_{HA1} (mol/L)	Erro(%)	pKa	R
0,02851	$1,0979 \times 10^{-4}$	9,6803	4,5397	-0,998830

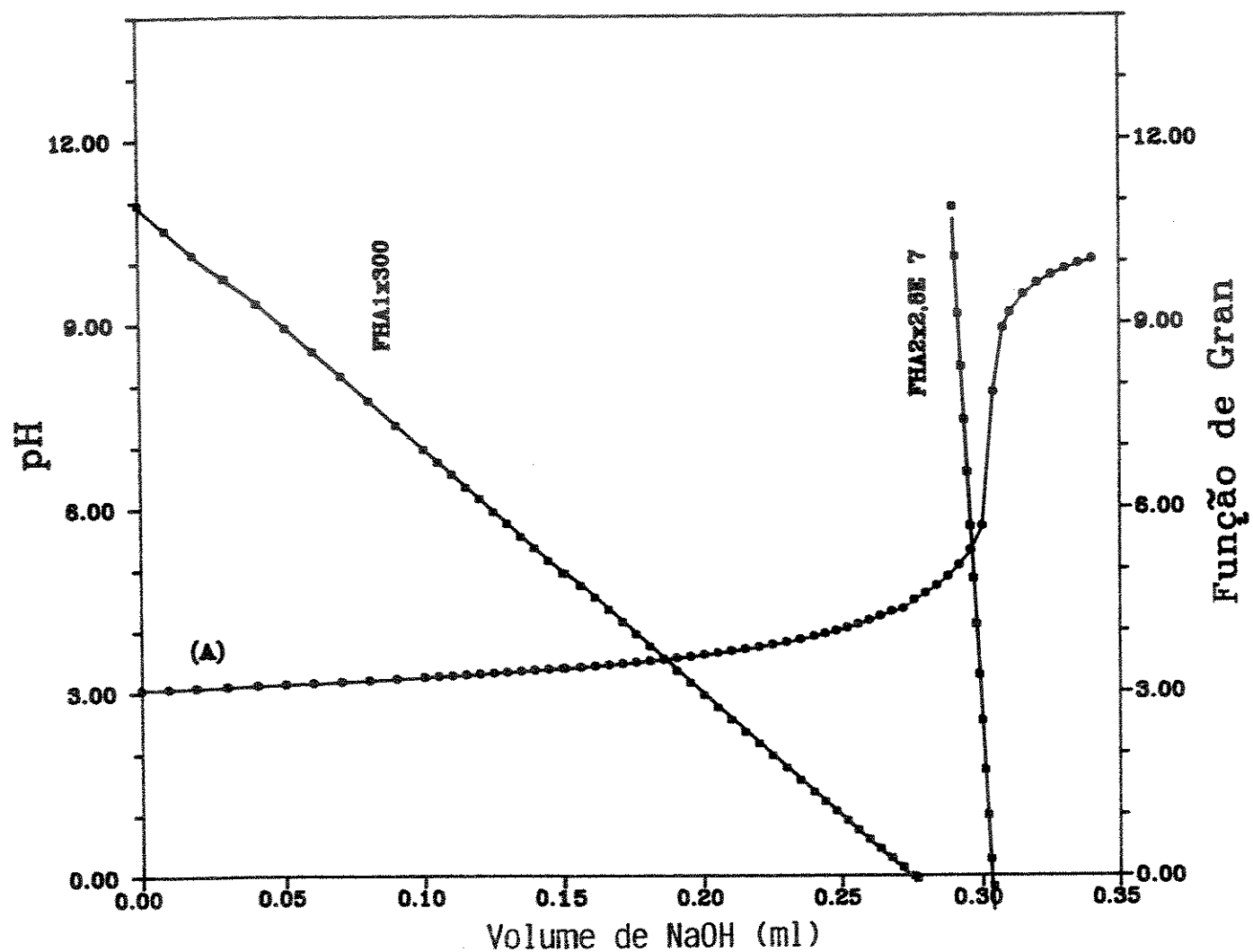


Figura 17 - Curvas obtidas pela aplicação do método linear aos dados da titulação da tabela XXXIII.
 A = Curva de titulação obtida graficando-se pH em função do volume de titulante.
 FHA0 e FHA1 = Gráficos das funções de Gran modificadas para os ácidos clorídrico e acético.

Nas curvas de titulações (A) é importante notar a existência de apenas um ponto de inflexão bem definido. Este ponto é o ponto final da titulação onde os dois ácidos presentes na mistura, ácidos clorídrico e acético, foram neutralizados.

Nestes gráficos não é possível determinar com exatidão o ponto onde somente o ácido clorídrico foi neutralizado, o que se deve à pequena inflexão apresentada pela curva nesta região. Assim sendo, métodos tradicionais que relacionam o ponto de inflexão ao ponto final da titulação, não podem ser usados na localização do volume de titulante necessário para neutralizar apenas o ácido clorídrico.

A reta denominada F_{HA0} fornece, na interseção com o eixo das abscissas, o volume de titulante necessário para a neutralização do ácido clorídrico, V_{HCl} , presente na mistura titulada.

O volume de base forte necessário para neutralizar os dois ácidos presentes na mistura é dado pela interseção da reta F_{HA1} com o eixo das abscissas e foi denominado V_{HA1} . A inclinação desta reta fornece a constante de dissociação do ácido acético.

Assim, a diferença $(V_{HA1} - V_{HCl})$ fornece o volume de titulante necessário para neutralizar apenas o ácido acético contido na mistura. Desta forma, com o método linear utilizado, foi possível a determinação simultânea da concentração dos ácidos presentes na mistura.

Outra vantagem deste método foi a obtenção, juntamente com a concentração, da constante de dissociação dos ácidos fracos contidos na mistura. Assim não há necessidade de

conhecimento prévio das constantes de dissociação dos ácidos presentes na amostra titulada.

O método linear pode, inclusive, ser utilizado na identificação das substâncias ácidas contidas nas amostras, pela determinação das suas constantes de dissociação.

A tabela XXXV mostra os resultados, em termos de concentração e constante de dissociação, obtidos para diversas soluções, diferentes de ácido clorídrico e acético com misturas com concentrações diferentes. Nesta tabela chamamos de HA1 o ácido acético.

Tabela XXXV - Valores de concentração e pKa obtidos pela aplicação do método linear estudado às curvas de titulações de misturas dos ácidos clorídrico e acético.

MISTURA I					
	Ácido Contido (mol/l)	Ácido Encontrado (mol/l)	Erro Relativo	Desvio Padrão	pKa
HCl	$1,023 \times 10^{-2}$	$1,022 \times 10^{-2}$	-0,10%	$2,1 \times 10^{-5}$	-
HA1	$1,003 \times 10^{-2}$	$1,005 \times 10^{-2}$	0,20%	$1,1 \times 10^{-5}$	4,535
MISTURA II					
	Ácido Contido (mol/l)	Ácido Encontrado (mol/l)	Erro Relativo	Desvio Padrão	pKa
HCl	$9,733 \times 10^{-3}$	$9,820 \times 10^{-3}$	0,89%	$4,0 \times 10^{-5}$	-
HA1	$9,033 \times 10^{-4}$	$9,555 \times 10^{-4}$	5,78%	$3,1 \times 10^{-5}$	4,527
MISTURA III					
	Ácido Contido (mol/l)	Ácido Encontrado (mol/l)	Erro Relativo	Desvio Padrão	pKa
HCl	$1,073 \times 10^{-2}$	$1,070 \times 10^{-2}$	-0,28%	$1,0 \times 10^{-4}$	-
HA1	$9,748 \times 10^{-5}$	$1,648 \times 10^{-4}$	69,1%	$2,5 \times 10^{-4}$	4,415

MISTURA IV					
	Ácido Contido (mol/l)	Ácido Encontrado (mol/l)	Erro Relativo	Desvio Padrão	pKa
HCl	$1,042 \times 10^{-3}$	$1,046 \times 10^{-3}$	0,38%	$2,0 \times 10^{-5}$	-
HA1	$9,913 \times 10^{-3}$	$9,959 \times 10^{-3}$	0,46%	$1,9 \times 10^{-5}$	4,562
MISTURA V					
	Ácido Contido (mol/l)	Ácido Encontrado (mol/l)	Erro Relativo	Desvio Padrão	pKa
HCl	$1,043 \times 10^{-4}$	$1,188 \times 10^{-4}$	13,8%	$3,6 \times 10^{-6}$	-
HA1	$9,930 \times 10^{-3}$	$1,002 \times 10^{-2}$	0,92%	$7,7 \times 10^{-6}$	4,556
MISTURA VI					
	Ácido Contido (mol/l)	Ácido Encontrado (mol/l)	Erro Relativo	Desvio Padrão	pKa
HCl	$1,079 \times 10^{-3}$	$1,073 \times 10^{-3}$	-0,56%	$3,2 \times 10^{-6}$	-
HA1	$1,001 \times 10^{-3}$	$1,007 \times 10^{-3}$	0,60%	$1,5 \times 10^{-5}$	4,554
MISTURA VII					
	Ácido Contido (mol/l)	Ácido Encontrado (mol/l)	Erro Relativo	Desvio Padrão	pKa
HCl	$1,075 \times 10^{-3}$	$1,040 \times 10^{-3}$	-3,24%	$1,6 \times 10^{-5}$	-
HA1	$1,001 \times 10^{-4}$	$1,081 \times 10^{-4}$	7,99%	$9,5 \times 10^{-6}$	4,536

Como mostrado na tabela XXXV, o método linear desenvolvido por Godinho e Aleixo⁴⁶ pode ser aplicado na determinação dos componentes ácidos de misturas de ácido clorídrico e ácido acético, em concentrações próximas a 10^{-3} mol/l, com bons resultados. Para a mistura VI, onde ambos os ácidos se encontram em concentrações próximas a 10^{-3} mol/l, os valores dos erros relativos obtidos foram -0,56% e 0,60% para os ácidos clorídrico e acético, respectivamente. Nesta mistura o valor de pKa obtido para o ácido

acético foi de 4,554. O valor do pKa dado por Smith e Martell⁸⁹ para o ácido acético, em força iônica 0,10 mol/l, é $4,56 \pm 0,03$.

A mistura VII mostra os valores obtidos em termos de concentração e pKa, para uma mistura de ácido clorídrico de concentração próxima a 10^{-3} mol/l, com ácido acético de concentração próxima a 10^{-4} mol/l. O valor do erro relativo obtido para o ácido clorídrico foi de -3,24%, e para o ácido acético foi de 7,99%. O valor do pKa obtido para o ácido acético foi de 4,536.

5.2.1.2 Titulação da mistura de ácido clorídrico e ácido maleico

A etapa seguinte do nosso trabalho foi o estudo visando determinar o maior valor da constante de dissociação que um ácido fraco pode possuir para ser determinado em presença de um ácido forte, fazendo uso do método linear desenvolvido por Godinho e Aleixo⁴⁶.

Inicialmente aplicamos o método linear estudado à curva de titulação de uma mistura de ácido clorídrico e ácido maleico, ambos com concentração próxima a 10^{-2} mol/l.

O ácido maleico é um ácido diprótico com valores de pKa de 1,75 e 5,86. O nosso interesse foi verificar a interferência do ácido clorídrico na determinação do grupo ácido mais forte do ácido maleico.

A tabela XXXVI, a seguir, mostra os dados obtidos para a titulação da mistura de ácidos citada anteriormente.

Nesta tabela as colunas Volume(ml), E(mV) e pH representam, respectivamente, o volume de titulante adicionado, o

potencial lido após cada adição do titulante e o valor de pH obtido pelo método de calibração citado no item 2.3.2, aplicado aos valores de volume de titulante adicionado e potencial.

A figura 18 mostra a curva de titulação obtida ao graficar-se os dados da tabela XXXVI na forma de pH em função do volume de titulante adicionado.

Nesta curva observam-se dois pontos de inflexão, o primeiro referente a neutralização do ácido clorídrico e do primeiro grupo do ácido maleico e o segundo, ao final da titulação, onde é neutralizado o segundo grupo do ácido maleico. Nesta figura não é possível localizar a neutralização do ácido clorídrico.

A tabela XXXVII mostra os resultados obtidos pela aplicação do método linear para diversas regiões da curva de titulação da figura 18. Os cálculos realizados procuram mostrar a interferência em função da presença do ácido forte, na determinação do grupo ácido mais forte do ácido maleico.

Nesta tabela, a coluna denominada "Região da Curva" representa a região da curva de titulação correspondente aos pontos utilizados nos cálculos. O valor é dado em relação ao volume final da titulação.

Tabela XXXVI - Dados obtidos para a titulação de uma mistura de ácido clorídrico e ácido maleico, ambos em concentrações próximas a 10^{-2} mol/l.

Volume (ml)	E (mV)	pH	Volume (ml)	E (mV)	pH	Volume (ml)	E (mV)	pH
0,000	496,3	1,799	1,450	477,3	2,119	2,900	427,3	2,963
0,050	495,8	1,808	1,500	476,5	2,133	2,950	422,3	3,048
0,100	495,2	1,818	1,550	475,6	2,148	3,000	416,4	3,148
0,150	494,7	1,826	1,600	474,7	2,163	3,050	409,1	3,271
0,200	494,1	1,836	1,650	473,7	2,180	3,100	399,1	3,440
0,250	493,6	1,845	1,700	472,7	2,197	3,150	385,2	3,675
0,300	493,1	1,853	1,750	471,7	2,214	3,200	365,2	4,013
0,350	492,5	1,863	1,800	470,7	2,231	3,250	343,8	4,375
0,400	491,9	1,873	1,850	469,6	2,249	3,300	327,8	4,645
0,450	491,3	1,883	1,900	468,5	2,268	3,350	316,5	4,836
0,500	490,8	1,892	1,950	467,4	2,286	3,400	307,9	4,982
0,550	490,2	1,902	2,000	466,2	2,306	3,450	300,8	5,102
0,600	489,6	1,912	2,050	464,9	2,328	3,500	294,9	5,201
0,650	489,0	1,922	2,100	463,7	2,349	3,550	289,6	5,291
0,700	488,4	1,932	2,150	462,3	2,372	3,600	285,0	5,369
0,750	487,8	1,942	2,200	460,9	2,396	3,650	280,6	5,443
0,800	487,1	1,954	2,250	459,4	2,421	3,700	276,6	5,511
0,850	486,4	1,966	2,300	457,8	2,448	3,750	272,9	5,573
0,900	485,7	1,978	2,350	456,2	2,475	3,800	269,3	5,634
0,950	485,1	1,988	2,400	454,5	2,504	3,850	265,7	5,695
1,000	484,3	2,001	2,450	452,7	2,534	3,900	262,3	5,752
1,050	483,6	2,013	2,500	450,7	2,568	3,950	259,0	5,808
1,100	482,9	2,025	2,550	448,6	2,604	4,000	255,6	5,866
1,150	482,2	2,037	2,600	446,4	2,641	4,050	252,2	5,923
1,200	481,4	2,050	2,650	444,0	2,681	4,100	248,8	5,981
1,250	480,6	2,064	2,700	441,4	2,725	4,150	245,4	6,038
1,300	479,8	2,077	2,750	438,5	2,774	4,200	241,8	6,099
1,350	479,0	2,091	2,800	435,1	2,832	4,250	238,2	6,160
1,400	478,2	2,104	2,850	431,4	2,894	4,300	234,2	6,227

4,350	230,1	6,297	4,750	106,3	8,389	5,300	-62,4	11,242
4,400	225,5	6,374	4,800	5,1	10,100	5,400	-66,6	11,313
4,450	220,6	6,457	4,850	-15,9	10,455	5,500	-70,3	11,376
4,500	214,9	6,554	4,900	-27,2	10,646	5,600	-73,4	11,428
4,550	208,3	6,665	4,950	-35,3	10,783	5,700	-76,3	11,478
4,600	200,1	6,804	5,000	-41,5	10,888	5,800	-78,8	11,520
4,650	189,0	6,991	5,100	-50,5	11,040	5,900	-81,0	11,557
4,700	170,8	7,299	5,200	-57,2	11,154	6,000	-83,0	11,591

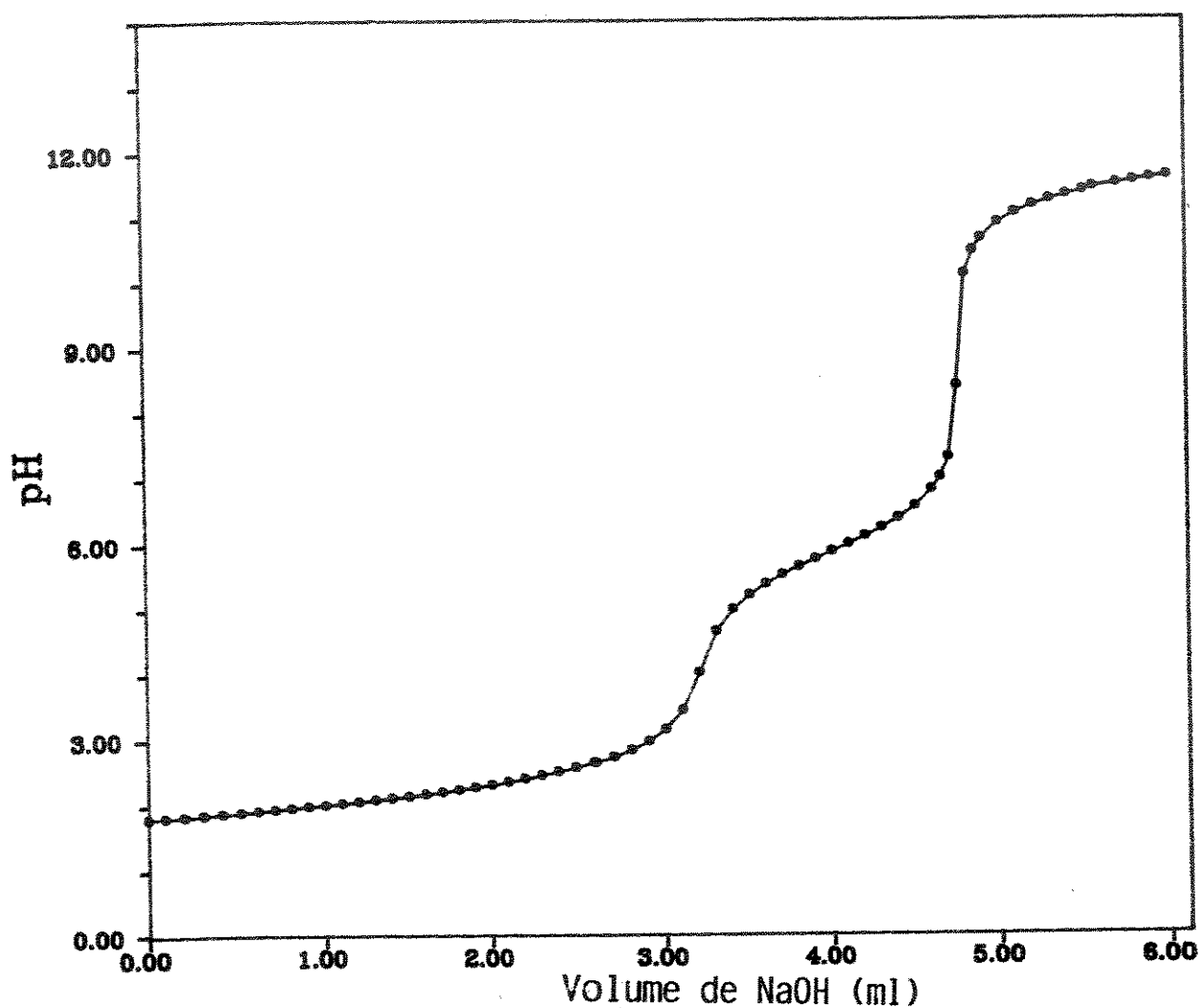


Figura 18 - Grafico obtido para a curva de titulação da mistura dos ácidos clorídrico e maleico. A curva de titulação (A) é obtida graficando-se os valores de volume e pH da tabela XXXVI.

Tabela XXXVII - Valores de concentração e pKa obtidos pela aplicação do método linear estudado a diversas regiões da curva de titulação da mistura dos ácidos clorídrico e maleico.

CÁLCULO I					
	Ácido Contido (mol/l)	Ácido Encontrado (mol/l)	Erro Relativo	Região Curva	pKa Obtido
HCl	$1,076 \times 10^{-2}$	$1,084 \times 10^{-2}$	0,70%	0-4,2%	-
HA1	$9,931 \times 10^{-3}$	$1,003 \times 10^{-2}$	0,96%	58%-70%	1,876
HA2	$1,015 \times 10^{-2}$	$1,012 \times 10^{-2}$	-0,28%	91%-102%	5,855
CÁLCULO II					
	Ácido Contido (mol/l)	Ácido Encontrado (mol/l)	Erro Relativo	Região Curva	pKa Obtido
HCl	$1,076 \times 10^{-2}$	$1,111 \times 10^{-2}$	3,25%	0-6,3%	-
HA1	$9,931 \times 10^{-3}$	$9,690 \times 10^{-3}$	-2,42%	58%-70%	1,876
HA2	$1,015 \times 10^{-2}$	$1,012 \times 10^{-2}$	-0,28%	91%-102%	5,846
CÁLCULO III					
	Ácido Contido (mol/l)	Ácido Encontrado (mol/l)	Erro Relativo	Região Curva	pKa Obtido
HCl	$1,076 \times 10^{-2}$	$1,083 \times 10^{-2}$	0,56%	0-7,4%	-
HA1	$9,931 \times 10^{-3}$	$9,968 \times 10^{-3}$	0,37%	53%-67%	1,807
HA2	$1,015 \times 10^{-2}$	$1,016 \times 10^{-2}$	0,10%	84%-100%	5,833
CÁLCULO IV					
	Ácido Contido (mol/l)	Ácido Encontrado (mol/l)	Erro Relativo	Região Curva	pKa Obtido
HCl	$1,076 \times 10^{-2}$	$1,693 \times 10^{-2}$	57,3%	0-12%	-
HA1	$9,931 \times 10^{-3}$	$4,011 \times 10^{-3}$	-59,6%	61%-71%	2,381
HA2	$1,015 \times 10^{-2}$	$1,006 \times 10^{-2}$	-0,82%	93%-103%	5,835

CÁLCULO V					
	Ácido Contido (mol/l)	Ácido Encontrado (mol/l)	Erro Relativo	Região Curva	pKa Obtido
HCl	$1,076 \times 10^{-2}$	$1,825 \times 10^{-2}$	69,6%	0-22%	-
HA1	$9,931 \times 10^{-3}$	$2,698 \times 10^{-3}$	-74,9%	61%-71%	2,617
HA2	$1,015 \times 10^{-2}$	$1,004 \times 10^{-2}$	1,00%	93%-103%	5,855

CÁLCULO VI					
	Ácido Contido (mol/l)	Ácido Encontrado (mol/l)	Erro Relativo	Região Curva	pKa Obtido
HCl	$1,076 \times 10^{-2}$	$1,893 \times 10^{-2}$	75,9%	5-17%	-
HA1	$9,931 \times 10^{-3}$	$2,074 \times 10^{-3}$	-79,1%	60%-70%	2,617
HA2	$1,015 \times 10^{-2}$	$9,998 \times 10^{-3}$	1,47%	93%-103%	5,854

Os cálculos I, II e III apresentam bons resultados para os três constituintes da mistura. Os valores de pKa obtidos nestes cálculos concordam com o valor de $1,75 \pm 0,05$ citado na literatura⁸⁹.

Para o cálculo I foram utilizados os quatro primeiros pontos da curva de titulação na determinação de V_{HCl} , no cálculo II os seis primeiros pontos e no cálculo III os sete primeiros pontos.

O cálculo V da tabela XXXVII foi realizado utilizando-se os pontos da região da região de titulação anterior ao valor de V_{HCl} . Neste cálculo o valor obtido para a concentração do ácido clorídrico foi muito alto, apresentando um erro relativo de 69,6%. Para o primeiro grupo do ácido maleico o erro relativo obtido foi de -74,9%.

No cálculo IV, foram utilizados pontos da curva de titulação entre o início da mesma e pontos próximos a $V_{HCl}/3$. Os valores dos erros relativos obtidos para a concentração do ácido

clorídrico e para o primeiro grupo ácido do ácido maleico foram de 57,3% e -59,6%, respectivamente.

A região utilizada para a determinação da concentração do ácido clorídrico no cálculo VI foi do quinto ao décimo sexto ponto. Para este cálculo os valores dos erros relativos obtidos para o ácido clorídrico e para o primeiro grupo do ácido maleico foram de 75,9% e -79,1%, respectivamente.

Os resultados obtidos pelos cálculos IV, V e VI mostram que a escolha dos pontos, para o cálculo do volume de equivalência para o ácido clorídrico, afeta o resultado final obtido. Assim, os melhores resultados foram obtidos quando utilizados pontos situados no início da titulação, como mostrado nos cálculos I, II e III.

Na determinação do valor de V_{HCl} , no cálculo IV, foram utilizados os onze primeiros pontos da curva de titulação. Esta alteração acarretou uma variação muito grande no valor das concentrações do ácido clorídrico e do primeiro grupo do ácido maleico. O valor do erro relativo para o ácido clorídrico aumentou de 0,56% , no cálculo III, para 57,3% no cálculo IV.

As diferenças obtidas, nos valores das concentrações dos dois ácidos em questão, nos cálculos citados anteriormente, mostram a limitação do método linear por nós estudado quando este é aplicado a titulação potenciométrica de misturas de ácido forte com ácido fraco, onde o valor do pK_a seja muito baixo. Neste caso o valor do pK_a foi de 1,8.

5.2.1.3 Titulação da mistura de ácido clorídrico e ácido cloroacético

Os resultados obtidos para a titulação da mistura de ácido clorídrico e ácido maleico, como mostrado anteriormente, não foram satisfatórios.

Assim, continuando o estudo anterior, o método linear desenvolvido por Godinho e Aleixo⁴⁶ foi aplicado às titulações de misturas de ácido clorídrico e ácido cloroacético.

Segundo Smith e Martell⁸⁸, o ácido cloroacético possui um valor de pK_a de $2,88 \pm 0,06$ em força iônica $0,10 \text{ mol/l}$.

As tabelas XXXVIII e XL mostram os dados obtidos para as titulações de misturas dos respectivos ácidos. Na tabela XXXVIII os dois ácidos possuem concentrações próximas a 10^{-2} mol/l , e na tabela XL os dois ácidos têm concentrações próximas a 10^{-3} mol/l .

As tabelas XXXIX e XLI mostram, respectivamente, a aplicação do método linear estudado aos dados das tabelas XXXVIII e XL.

Nestas tabelas as colunas FHAo e FHA1 representam a aplicação das equações 13 e 15 aos dados da curva de titulação para a determinação do volume de equivalência do ácido clorídrico e do ácido cloroacético.

O gráfico das FHAo em função do volume de titulante adicionado, fornece uma reta cuja interseção com o eixo das abscissas é o valor do volume de equivalência para o ácido clorídrico presente na mistura. A inclinação desta reta fornece o

valor da concentração da base utilizada como titulante (C_b).

Para o ácido cloracético, o volume de equivalência e a constante de dissociação foram obtidos, respectivamente, pela interseção com o eixo das abscissas e a inclinação da reta obtida ao graficar-se FHA_1 em função do volume de titulante adicionado.

As figuras 19 e 20 mostram os gráficos obtidos para as titulações das misturas citadas anteriormente e os gráficos obtidos pela aplicação do método linear estudado aos dados das tabelas XXXVIII e XL, respectivamente. Nestas figuras as curvas (A) foram obtidas ao graficar-se os dados das tabelas XXXVIII e XL na forma de pH em função do volume de titulante adicionado.

As curvas FHA_0 e FHA_1 foram obtidas graficando-se as funções de Gran modificadas para o ácido clorídrico (FHA_0) e para o ácido cloroacético (FHA_1), em função do volume de titulante adicionado.

Tabela XXXVIII - Dados obtidos para a titulação de 20,07 ml de uma solução de ácido clorídrico e ácido cloroacético com hidróxido de sódio 0,1342 mol/l.
 Conc. do ácido clorídrico = $1,076 \times 10^{-2}$ mol/l
 Conc. do ácido cloroacético = $1,014 \times 10^{-2}$ mol/l.

Volume (ml)	E (mV)	pH	Volume (ml)	E (mV)	pH	Volume (ml)	E (mV)	pH
0,000	488,6	1,911	1,350	463,4	2,337	2,700	408,7	3,262
0,050	487,8	1,925	1,400	462,1	2,359	2,750	404,6	3,331
0,100	487,1	1,937	1,450	460,8	2,381	2,800	400,0	3,409
0,150	486,3	1,950	1,500	459,4	2,405	2,850	394,8	3,497
0,200	485,6	1,962	1,550	458,0	2,428	2,900	388,5	3,603
0,250	484,9	1,974	1,600	456,6	2,452	2,950	380,7	3,735
0,300	484,1	1,987	1,650	455,2	2,476	3,000	370,4	3,909
0,350	483,4	1,999	1,700	453,7	2,501	3,050	352,1	4,218
0,400	482,5	2,014	1,750	452,1	2,528	3,100	314,5	4,854
0,450	481,7	2,028	1,800	450,6	2,553	3,150	13,1	9,949
0,500	480,9	2,041	1,850	449,0	2,580	3,200	-14,1	10,408
0,550	480,0	2,057	1,900	447,3	2,609	3,250	-26,9	10,625
0,600	479,2	2,070	1,950	445,6	2,638	3,300	-35,5	10,770
0,650	478,3	2,085	2,000	443,8	2,668	3,350	-41,9	10,879
0,700	477,3	2,102	2,050	441,9	2,700	3,400	-46,9	10,963
0,750	476,4	2,117	2,100	440,1	2,731	3,450	-51,2	11,036
0,800	475,5	2,133	2,150	438,1	2,765	3,500	-54,8	11,097
0,850	474,5	2,149	2,200	436,0	2,800	3,550	-57,9	11,149
0,900	473,5	2,166	2,250	433,9	2,836	3,600	-60,7	11,197
0,950	472,5	2,183	2,300	431,7	2,873	3,650	-63,2	11,239
1,000	471,5	2,200	2,350	429,4	2,912	3,700	-65,5	11,278
1,050	470,3	2,220	2,400	427,0	2,952	3,750	-67,5	11,312
1,100	469,3	2,237	2,450	424,4	2,996	3,800	-69,5	11,346
1,150	468,1	2,258	2,500	421,7	3,042	3,850	-71,2	11,374
1,200	467,0	2,276	2,550	418,8	3,091	3,900	-72,9	11,403
1,250	465,8	2,297	2,600	415,7	3,143	3,950	-74,4	11,429
1,300	464,6	2,317	2,650	412,4	3,199	4,000	-75,9	11,454

Tabela XXXIX - Aplicação do método linear aos dados
da curva de titulação da tabela XXXVIII.

PARA O HCl

Volume	pH	FG Refinada	FG Ajustada	Erro(%)
0,000	1,911	0,2178	0,2169	0,4156
0,050	1,925	0,2100	0,2102	-0,0742
0,100	1,937	0,2035	0,2035	-0,0175
0,150	1,950	0,1961	0,1969	-0,3922
0,200	1,962	0,1898	0,1902	-0,1992
0,250	1,974	0,1837	0,1836	0,0770
0,300	1,987	0,1768	0,1769	-0,0856
0,350	1,999	0,1709	0,1703	0,3603
0,400	2,014	0,1633	0,1636	-0,1719
0,450	2,028	0,1568	0,1569	-0,0815
0,500	2,041	0,1505	0,1503	0,1096
0,550	2,057	0,1434	0,1436	-0,1619
0,600	2,070	0,1373	0,1370	0,2537
0,650	2,085	0,1306	0,1303	0,2004
0,700	2,102	0,1232	0,1237	-0,3435
0,750	2,117	0,1168	0,1170	-0,1670
0,800	2,133	0,1105	0,1103	0,1711
0,850	2,149	0,1037	0,1037	0,0000
0,900	2,166	0,09701	0,09703	-0,0212
0,950	2,183	0,09049	0,09037	0,1331
1,000	2,200	0,08413	0,08371	0,4968
1,050	2,220	0,07663	0,07706	-0,5522
1,100	2,237	0,07059	0,07040	0,2716
1,150	2,258	0,06346	0,06374	-0,4348
1,200	2,276	0,05712	0,05709	0,0675
1,250	2,297	0,05036	0,05043	-0,1444
1,300	2,317	0,04376	0,04377	-0,0233
1,350	2,337	0,03733	0,03711	0,5884

1,400	2,359	0,03053	0,03046	0,2349
1,450	2,381	0,02390	0,02380	0,4215
1,500	2,405	0,01694	0,01714	-1,1807
V_{HCl} (mol/L)	C_{HCl} (mol/L)	Erro(%)	R	Incl. F_{HCl}
1,6288	$1,089 \times 10^{-2}$	1,2081	-0,999985	0,13314

PARA HA1

Volume	pH	FG Refinada	FG Ajustada	Erro(%)
2,200	2,800	$1,864 \times 10^{-3}$	$1,863 \times 10^{-3}$	0,0236
2,2500	2,836	$1,762 \times 10^{-3}$	$1,760 \times 10^{-3}$	0,1164
2,300	2,873	$1,659 \times 10^{-3}$	$1,657 \times 10^{-3}$	0,1555
2,350	2,912	$1,557 \times 10^{-3}$	$1,554 \times 10^{-3}$	0,1859
2,400	2,952	$1,455 \times 10^{-3}$	$1,451 \times 10^{-3}$	0,2711
2,450	2,996	$1,348 \times 10^{-3}$	$1,348 \times 10^{-3}$	0,3457
2,500	3,042	$1,245 \times 10^{-3}$	$1,245 \times 10^{-3}$	0,0120
2,550	3,091	$1,140 \times 10^{-3}$	$1,141 \times 10^{-3}$	-0,1235
2,600	3,143	$1,036 \times 10^{-3}$	$1,038 \times 10^{-3}$	-0,2290
2,650	3,199	$9,341 \times 10^{-4}$	$9,352 \times 10^{-4}$	-0,1218
2,700	3,262	$8,289 \times 10^{-4}$	$8,322 \times 10^{-4}$	-0,3971
2,750	3,331	$7,240 \times 10^{-4}$	$7,291 \times 10^{-4}$	-0,6972
2,800	3,409	$6,201 \times 10^{-4}$	$6,260 \times 10^{-4}$	-0,9393
2,850	3,497	$5,188 \times 10^{-4}$	$5,229 \times 10^{-4}$	-0,7803
2,900	3,603	$4,157 \times 10^{-4}$	$4,198 \times 10^{-4}$	-0,9722
2,950	3,735	$3,142 \times 10^{-3}$	$3,167 \times 10^{-4}$	-0,8052
3,000	3,909	$2,154 \times 10^{-4}$	$2,137 \times 10^{-4}$	0,8194
3,050	4,218	$1,081 \times 10^{-4}$	$1,106 \times 10^{-4}$	-2,2452
3,100	4,854	$2,561 \times 10^{-5}$	$7,475 \times 10^{-6}$	242,64
V_{HA1} (mol/L)	C_{HA1} (mol/L)	Erro(%)	pKa	R
1,4749	$9,8625 \times 10^{-3}$	-2,7367	2,6858	-0,999959

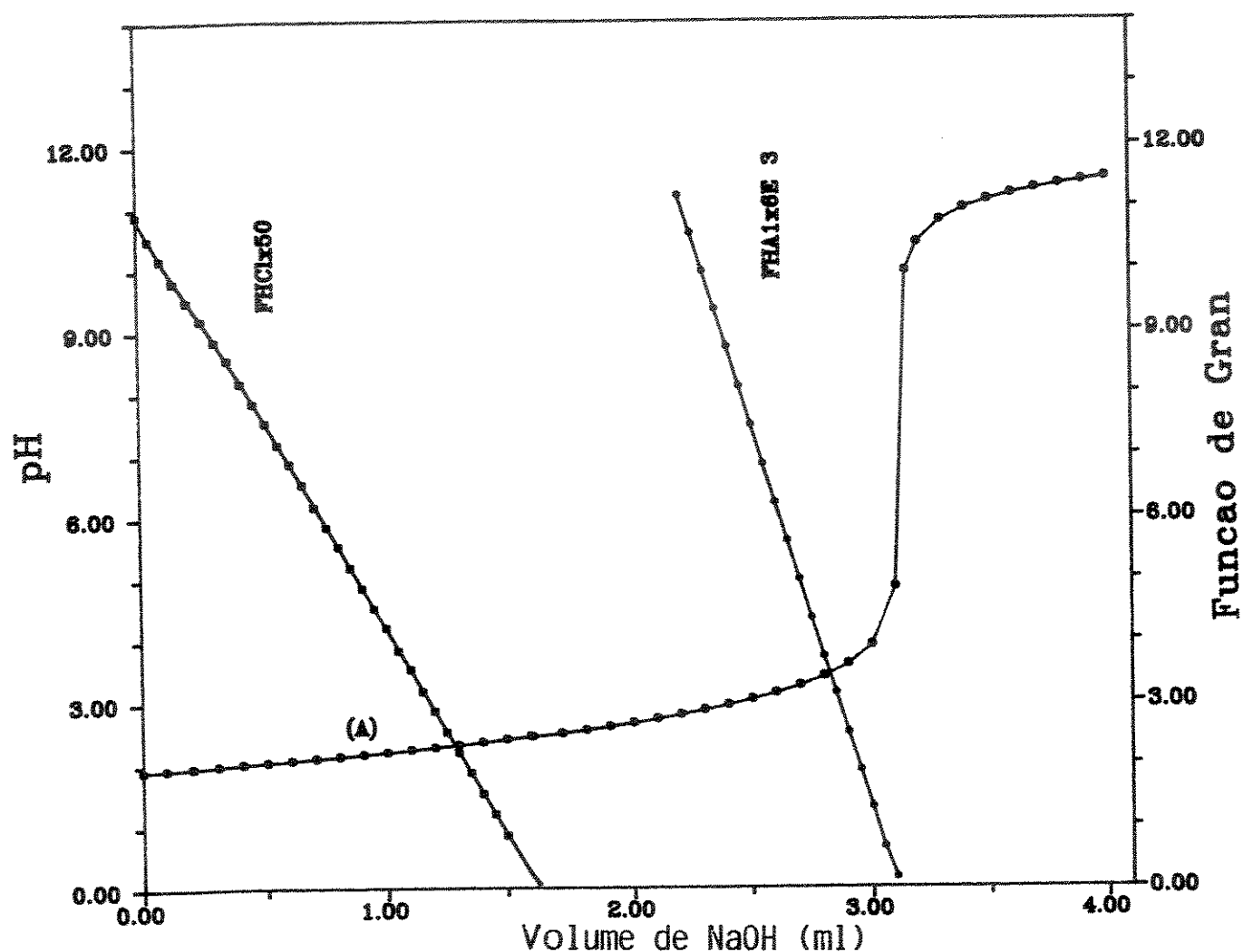


Figura 19 - Grafico obtido para a curva de titulação da mistura dos ácidos clorídrico e cloroacético. A curva de titulação (A) é obtida graficando-se os valores de volume e pH da tabela XXXVIII. As curvas FHA0 e FHA1 são obtidas graficando-se as Funções de Gran modificadas para os ácidos clorídrico e acético obtidas pelo método linear.

Tabela XL - Dados obtidos para a titulação de 20,07 ml de uma solução de ácido clorídrico e ácido cloroacético com hidróxido de sódio 0,1342 mol/l.
 Conc. do ácido clorídrico = $1,076 \times 10^{-3}$ mol/l
 Conc. do ácido cloroacético = $1,014 \times 10^{-3}$ mol/l.

Volume (ml)	E (mV)	pH	Volume (ml)	E (mV)	pH	Volume (ml)	E (mV)	pH
0,0000	437,9	2,779	0,1350	421,3	3,060	0,2700	380,9	3,743
0,0050	437,4	2,787	0,1400	420,5	3,073	0,2750	377,3	3,803
0,0100	436,9	2,796	0,1450	419,7	3,087	0,2800	373,2	3,873
0,0150	436,4	2,804	0,1500	418,8	3,102	0,2850	368,3	3,956
0,0200	435,9	2,813	0,1550	417,9	3,117	0,2900	362,5	4,054
0,0250	435,4	2,821	0,1600	417,0	3,132	0,2950	355,1	4,179
0,0300	434,9	2,830	0,1650	416,0	3,149	0,3000	344,8	4,353
0,0350	434,4	2,838	0,1700	415,1	3,164	0,3050	327,7	4,642
0,0400	433,8	2,848	0,1750	414,0	3,183	0,3100	273,0	5,566
0,0450	433,2	2,858	0,1800	413,0	3,200	0,3150	70,8	8,984
0,0500	432,6	2,869	0,1850	411,9	3,219	0,3200	44,5	9,429
0,0550	432,0	2,879	0,1900	410,8	3,237	0,3250	31,2	9,654
0,0600	431,4	2,889	0,1950	409,6	3,257	0,3300	22,2	9,806
0,0650	430,8	2,899	0,2000	408,4	3,278	0,3350	15,5	9,919
0,0700	430,2	2,909	0,2050	407,1	3,300	0,3400	10,1	10,010
0,0750	429,6	2,919	0,2100	405,7	3,323	0,3450	5,7	10,085
0,0800	429,0	2,929	0,2150	404,3	3,347	0,3500	1,9	10,149
0,0850	428,3	2,941	0,2200	402,9	3,371	0,3550	-1,4	10,205
0,0900	427,7	2,951	0,2250	401,3	3,398	0,3600	-4,4	10,256
0,0950	427,1	2,962	0,2300	399,6	3,426	0,3650	-7,0	10,299
0,1000	426,4	2,973	0,2350	397,9	3,455	0,3700	-9,4	10,340
0,1050	425,7	2,985	0,2400	395,9	3,489	0,3750	-11,5	10,376
0,1100	425,0	2,997	0,2450	393,9	3,523	0,3800	-13,5	10,409
0,1150	424,3	3,009	0,2500	391,7	3,560	0,3850	-15,4	10,441
0,1200	423,6	3,021	0,2550	389,5	3,597	0,3900	-17,2	10,472
0,1250	422,9	3,033	0,2600	387,0	3,639	0,3950	-18,7	10,497
0,1300	422,1	3,046	0,2650	384,1	3,688	0,4000	-20,3	10,524

Tabela XLI - Aplicação do método linear aos dados
da curva de titulação da tabela XL.

PARA O HCl

Volume	pH	FG Refinada	FG Ajustada	Erro(%)
0,0000	2,779	$2,676 \times 10^{-2}$	$2,660 \times 10^{-2}$	0,6023
0,0050	2,787	$2,606 \times 10^{-2}$	$2,594 \times 10^{-2}$	0,4700
0,0100	2,796	$2,536 \times 10^{-2}$	$2,527 \times 10^{-2}$	0,3745
0,0150	2,804	$2,468 \times 10^{-2}$	$2,460 \times 10^{-2}$	0,3246
0,0200	2,813	$2,401 \times 10^{-2}$	$2,394 \times 10^{-2}$	0,3197
0,0250	2,821	$2,335 \times 10^{-2}$	$2,327 \times 10^{-2}$	0,3595
0,0300	2,830	$2,271 \times 10^{-2}$	$2,260 \times 10^{-2}$	0,4539
0,0350	2,838	$2,207 \times 10^{-2}$	$2,194 \times 10^{-2}$	0,6001
0,0400	2,848	$2,132 \times 10^{-2}$	$2,127 \times 10^{-2}$	0,2200
0,0450	2,858	$2,058 \times 10^{-2}$	$2,061 \times 10^{-2}$	-0,1120
0,0500	2,869	$1,986 \times 10^{-2}$	$1,994 \times 10^{-2}$	-0,3957
0,0550	2,879	$1,915 \times 10^{-2}$	$1,927 \times 10^{-2}$	-0,6204
0,0600	2,889	$1,846 \times 10^{-2}$	$1,861 \times 10^{-2}$	-0,7888
0,0650	2,899	$1,778 \times 10^{-2}$	$1,794 \times 10^{-2}$	-0,8891
0,0700	2,909	$1,712 \times 10^{-2}$	$1,727 \times 10^{-2}$	-0,9185
0,0750	2,919	$1,646 \times 10^{-2}$	$1,661 \times 10^{-2}$	-0,8749
0,0800	2,929	$1,582 \times 10^{-2}$	$1,594 \times 10^{-2}$	-0,7420
0,0850	2,941	$1,509 \times 10^{-2}$	$1,528 \times 10^{-2}$	-1,1965
0,0900	2,951	$1,448 \times 10^{-2}$	$1,461 \times 10^{-2}$	-0,8841
0,0950	2,962	$1,388 \times 10^{-2}$	$1,394 \times 10^{-2}$	-0,4506
0,1000	2,973	$1,319 \times 10^{-2}$	$1,328 \times 10^{-2}$	-0,6247
0,1050	2,985	$1,252 \times 10^{-2}$	$1,261 \times 10^{-2}$	-0,6872
0,1100	2,997	$1,187 \times 10^{-2}$	$1,194 \times 10^{-2}$	-0,6275
0,1150	3,009	$1,123 \times 10^{-2}$	$1,128 \times 10^{-2}$	-0,4316
0,1200	3,021	$1,060 \times 10^{-2}$	$1,061 \times 10^{-2}$	-0,0673
0,1250	3,033	$9,993 \times 10^{-3}$	$9,945 \times 10^{-3}$	0,4853
0,1300	3,046	$9,312 \times 10^{-3}$	$9,278 \times 10^{-3}$	0,3610
0,1350	3,060	$8,648 \times 10^{-3}$	$8,612 \times 10^{-3}$	0,4199
0,1400	3,073	$8,003 \times 10^{-3}$	$7,946 \times 10^{-3}$	0,7133
0,1450	3,087	$7,373 \times 10^{-3}$	$7,280 \times 10^{-3}$	1,2874

0,1500	3,102	$6,685 \times 10^{-3}$	$6,613 \times 10^{-3}$	1,0858
0,1550	3,117	$6,017 \times 10^{-3}$	$5,947 \times 10^{-3}$	1,1806
0,1600	3,132	$5,369 \times 10^{-3}$	$5,281 \times 10^{-3}$	1,6644
0,1650	3,149	$4,671 \times 10^{-3}$	$4,615 \times 10^{-3}$	1,2137
0,1700	3,164	$4,062 \times 10^{-3}$	$3,948 \times 10^{-4}$	9,7194
0,1750	3,183	$3,3417 \times 10^{-3}$	$3,282 \times 10^{-3}$	1,8194
V_{HCl} (mol/L)	C_{HCl} (mol/L)	Erro(%)	R	Incl. F_{HCl}
0,1996	$1,3346 \times 10^{-3}$	24,033	-0,999896	0,13325

PARA HA1

Volume	pH	FG Refinada	FG Ajustada	Erro(%)
0,2450	3,523	$8,514 \times 10^{-5}$	$8,469 \times 10^{-5}$	0,5317
0,2500	3,560	$7,852 \times 10^{-5}$	$7,828 \times 10^{-5}$	0,2991
0,2550	3,597	$7,249 \times 10^{-5}$	$7,188 \times 10^{-5}$	0,8446
0,2600	3,639	$6,612 \times 10^{-5}$	$6,548 \times 10^{-5}$	0,9690
0,2650	3,688	$5,934 \times 10^{-5}$	$5,908 \times 10^{-5}$	0,4345
0,2700	3,743	$5,265 \times 10^{-5}$	$5,268 \times 10^{-5}$	-0,0640
0,2750	3,803	$4,600 \times 10^{-5}$	$4,628 \times 10^{-5}$	-0,6118
0,2800	3,873	$3,942 \times 10^{-5}$	$3,988 \times 10^{-5}$	-1,1509
0,2850	3,956	$3,275 \times 10^{-5}$	$3,348 \times 10^{-5}$	-2,1899
0,2900	4,054	$2,628 \times 10^{-5}$	$2,708 \times 10^{-5}$	-2,9631
0,2950	4,179	$1,981 \times 10^{-5}$	$2,068 \times 10^{-5}$	-4,1808
0,3000	4,353	$1,335 \times 10^{-5}$	$1,428 \times 10^{-5}$	-6,5164
0,3050	4,642	$6,901 \times 10^{-6}$	$7,876 \times 10^{-6}$	-12,3885
0,3100	5,566	$8,250 \times 10^{-7}$	$1,476 \times 10^{-6}$	-44,0926
0,3150	8,984	$-3,598 \times 10^{-6}$	$-4,925 \times 10^{-6}$	-26,9538
0,3200	9,429	$-1,002 \times 10^{-5}$	$-1,133 \times 10^{-6}$	-11,5592
0,3250	9,654	$-1,681 \times 10^{-5}$	$-1,773 \times 10^{-5}$	-5,1518
V_{HA1} (mol/L)	C_{HA1} (mol/L)	Erro(%)	pKa	R
0,1115	$7,4838 \times 10^{-4}$	-26,474	2,8927	-0,999705

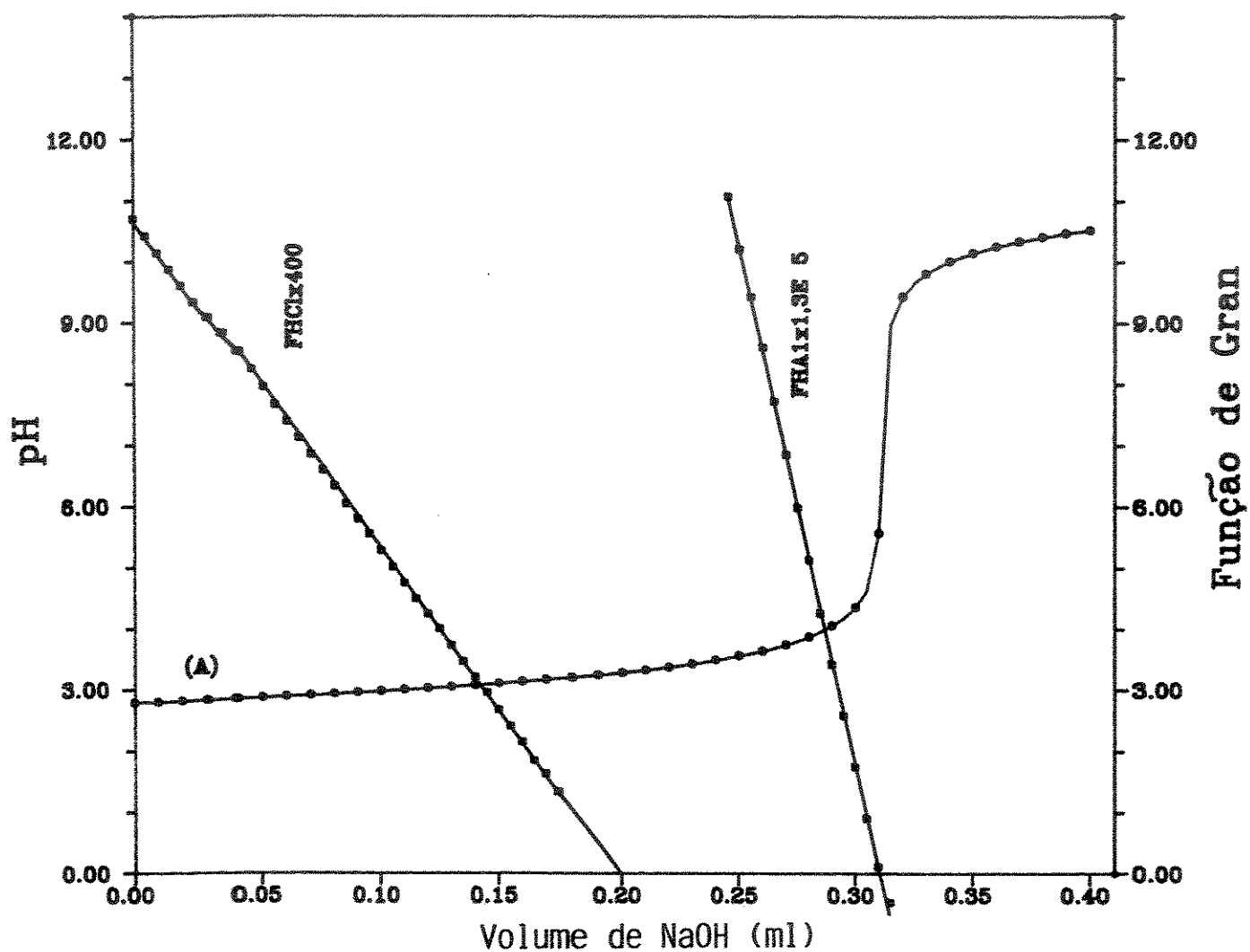


Figura 20 - Grafico obtido para a curva de titulação da mistura dos ácidos clorídrico e cloroacético. A curva de titulação (A) é obtida graficando-se os valores de volume e pH da tabela XLI. As curvas FHAO e FHA1 são obtidas graficando-se as Funções de Gran modificadas para os ácidos clorídrico e acético obtidas pelo método linear.

A tabela XLII mostra os resultados obtidos, em termos de concentração e constante de dissociação, pela aplicação do método linear estudado às titulações das misturas dos ácidos clorídrico e cloroacético.

Na mistura I os ácidos clorídrico e cloroacético possuem concentrações próximas a 10^{-2} mol/l. Os valores dos erros relativos obtidos para o ácido clorídrico e para o ácido cloroacético foram de 1,39% e -2,84%, respectivamente. O valor do pKa obtido para o ácido cloroacético foi de 2,679. Este valor de pKa concorda com o valor dado por Smith e Martell⁸⁹ que é de $2,68 \pm 0,06$.

Os resultados obtidos para a mistura I mostram a viabilidade da aplicação do método linear desenvolvido por Godinho e Aleixo⁴⁶ para misturas de um ácido forte com um ácido fraco quando o valor do pKa do ácido forte for maior que 2,68. Porém deve-se levar em consideração a concentração dos ácidos na mistura que não pode ser inferior a 10^{-2} mol/l.

Tabela XLII - Valores de concentração e pKa obtidos pela aplicação do método linear estudado às curvas de titulações das misturas dos ácidos clorídrico e cloroacético.

MISTURA I					
	Ácido Contido (mol/l)	Ácido Encontrado (mol/l)	Erro Relativo	Desvio Padrão	pKa
HCl	$1,076 \times 10^{-2}$	$1,091 \times 10^{-2}$	1,39%	$2,0 \times 10^{-5}$	-
HA1	$1,014 \times 10^{-2}$	$9,852 \times 10^{-3}$	-2,84%	$1,2 \times 10^{-5}$	2,679
MISTURA II					
	Ácido Contido (mol/l)	Ácido Encontrado (mol/l)	Erro Relativo	Desvio Padrão	pKa
HCl	$1,076 \times 10^{-3}$	$1,432 \times 10^{-3}$	33,1%	$3,3 \times 10^{-4}$	-
HA1	$1,014 \times 10^{-3}$	$6,481 \times 10^{-4}$	-36,1%	$3,2 \times 10^{-4}$	2,957

Para a mistura II, ambos os ácidos encontram-se em concentração próxima a 10^{-3} mol/l. O valor do erro relativo obtido para o ácido clorídrico foi de 33,1% e para o ácido cloroacético de -36,1%. O valor do pKa encontrado para este último foi de 2,957. O efeito da diluição e o baixo valor de pKa do ácido cloroacético são as causas dos resultados obtidos para a mistura II.

Na tabela XXXV podem ser vistos os resultados obtidos para as titulações de diversas soluções em concentrações diferentes de ácidos clorídrico e acético. Para uma solução com uma concentração próxima a 10^{-4} mol/l de ácido acético o valor do erro relativo obtido foi de 7,99%.

O ácido acético, em baixas concentrações, pode ser determinado em presença do ácido clorídrico pelo método linear

estudado. O valor do pKa do ácido acético (4,56 a 25 °C e em força iônica de 0,10 mol/l) possibilita esta determinação evitando interferências do ácido forte.

5.3 Titulação da mistura de um ácido forte com dois ácidos fracos

O método linear desenvolvido por Godinho e Aleixo⁴⁶ foi aplicado a curvas de titulações de misturas de um ácido forte com dois ácidos fracos. Esta etapa do nosso trabalho teve como objetivo determinar a diferença mínima entre as constantes de dissociação de dois ácidos fracos, para que possam ser determinados pelo método linear estudado.

Inicialmente, o método linear foi aplicado aos dados da curva de titulação de uma mistura dos ácidos clorídrico, benzóico e acético. O ácido benzóico possui um valor de pKa de $4,00 \pm 0,01$ ⁸³. Assim, nesta mistura de ácidos, a diferença de pKa entre os dois ácidos fracos tem um valor próximo de 0,5.

A mistura de ácidos utilizada a seguir, para dar continuidade a este estudo, foi a dos ácidos clorídrico, fórmico e acético. Segundo Smith e Martell⁸³, o ácido fórmico tem um valor de pKa de $3,55 \pm 0,01$. Assim, para esta mistura, a diferença de pKa entre os dois ácidos fracos é próxima de 1.

5.3.1 Resultados e Discussão

5.3.1.1 Titulação da mistura dos ácidos clorídrico, benzóico e acético

A tabela XLIII mostra os valores iniciais das concentrações dos três ácidos citados anteriormente. Os valores de pKa dos ácidos fracos dados nesta tabela são fornecidos por Smith e Martell⁸⁸.

Os dois ácidos fracos presentes na mistura possuem uma diferença de pKa de 0,52. O nosso interesse foi de determinar simultaneamente a concentração dos ácidos presentes na mistura e as suas constantes de dissociação.

Tabela XLIII - Valores iniciais de concentração e pKa dos ácidos presente na mistura utilizada para o estudo da diferença de pKa.

Ácido	Concentração (mol/l)	pKa
Clorídrico	$4,770 \times 10^{-3}$	-
Benzóico	$8,700 \times 10^{-3}$	4,00
Acético	$9,970 \times 10^{-3}$	4,56

A tabela XLIII mostra a aplicação do método linear desenvolvido por Godinho e Aleixo⁴⁶ aos dados da tabela XLIV. Nesta tabela, FHAo é a função de Gran modificada para o ácido clorídrico. FHA1 é a função de Gran modificada para a mistura dos ácidos benzóico e acético.

Tabela XLIV - Dados obtidos para a titulação de 46,07 ml de uma solução contendo os ácidos clorídrico, benzóico e acético, com NaOH 0,1162 mol/l.

Conc. do ácido clorídrico = $4,770 \times 10^{-3}$ mol/l.

Conc. do ácido benzóico = $8,700 \times 10^{-3}$ mol/l.

Conc. do ácido acético = $9,970 \times 10^{-3}$ mol/l.

Volume (ml)	E (mV)	pH	Volume (ml)	E (mV)	pH	Volume (ml)	E (mV)	pH
0,000	294,2	2,264	2,600	231,7	3,324	5,200	182,0	4,165
0,100	292,9	2,287	2,700	229,0	3,370	5,300	180,5	4,190
0,200	291,6	2,309	2,800	226,3	3,416	5,400	179,0	4,215
0,300	290,2	2,332	2,900	223,8	3,459	5,500	177,4	4,242
0,400	288,7	2,358	3,000	221,4	3,498	5,600	176,0	4,266
0,500	287,2	2,384	3,100	219,1	3,537	5,700	174,4	4,242
0,600	285,5	2,412	3,200	216,8	3,576	5,800	172,9	4,318
0,701	283,7	2,443	3,300	214,7	3,612	5,900	171,4	4,344
0,800	282,0	2,472	3,400	212,6	3,647	6,000	169,9	4,369
0,900	280,0	2,506	3,500	210,6	3,681	6,100	168,3	4,396
1,000	278,0	2,540	3,600	208,6	3,715	6,200	166,8	4,422
1,100	275,8	2,577	3,700	206,7	3,747	6,300	165,2	4,449
1,200	273,5	2,616	3,800	204,9	3,777	6,400	163,7	4,474
1,300	271,1	2,657	3,900	203,1	3,808	6,500	162,1	4,501
1,400	268,5	2,701	4,000	201,3	3,838	6,600	160,5	4,528
1,500	265,7	2,749	4,100	199,5	3,869	6,700	158,8	4,557
1,600	262,8	2,798	4,200	197,8	3,897	6,800	157,2	4,584
1,700	259,8	2,859	4,300	196,1	3,926	6,900	155,5	4,613
1,800	256,7	2,901	4,400	194,5	3,953	7,000	153,7	4,643
1,900	253,5	2,955	4,500	192,9	3,980	7,100	152,0	4,672
2,000	250,2	3,011	4,600	191,3	4,007	7,200	150,1	4,704
2,100	247,0	3,065	4,700	189,7	4,034	7,300	148,3	4,734
2,200	243,7	3,121	4,800	188,1	4,061	7,400	146,4	4,766
2,300	240,6	3,174	4,900	186,6	4,087	7,500	144,4	4,800
2,400	237,5	3,226	5,000	185,0	4,114	7,600	142,3	4,836
2,500	234,5	3,277	5,100	183,5	4,139	7,700	140,2	4,871

7,800	138,0	4,908	8,900	97,4	5,595	10,000	-212,6	10,834
7,900	135,6	4,949	9,000	89,1	5,735	10,100	-216,4	10,898
8,000	133,2	4,990	9,100	77,7	5,928	10,200	-219,6	10,952
8,100	130,6	5,033	9,200	58,3	6,256	10,400	-225,1	11,044
8,200	127,8	5,081	9,300	-33,1	7,801	10,600	-229,5	11,118
8,300	124,8	5,132	9,400	-152,5	9,819	10,800	-233,2	11,180
8,400	121,5	5,187	9,500	-174,8	10,196	11,000	-236,5	11,236
8,500	117,9	5,248	9,600	-187,7	10,413	11,200	-239,4	11,285
8,600	113,9	5,316	9,700	-196,3	10,559	11,400	-242,1	11,330
8,700	109,3	5,394	9,800	-202,8	10,668	11,600	-244,4	11,368
8,800	103,9	5,485	9,900	-208,3	10,761	11,800	-246,5	11,404
						12,000	-248,5	11,437

Tabela XLV - Aplicação do método linear aos dados da curva de titulação da tabela XLIV.

PARA O HCl

Volume	pH	FG Refinada	FG Ajustada	Erro(%)
0,000	2,264	$2,425 \times 10^{-1}$	$2,415 \times 10^{-1}$	0,4213
0,100	2,287	$2,302 \times 10^{-1}$	$2,295 \times 10^{-1}$	0,2859
0,200	2,309	$2,183 \times 10^{-1}$	$2,175 \times 10^{-1}$	0,3897
0,300	2,333	$2,062 \times 10^{-1}$	$2,055 \times 10^{-1}$	0,3286
0,400	2,358	$1,937 \times 10^{-1}$	$1,935 \times 10^{-1}$	0,1249
0,500	2,384	$1,8189 \times 10^{-1}$	$1,815 \times 10^{-1}$	0,2383
0,600	2,412	$1,692 \times 10^{-1}$	$1,695 \times 10^{-1}$	-0,1728
0,700	2,443	$1,564 \times 10^{-1}$	$1,573 \times 10^{-1}$	-0,5734
0,800	2,472	$1,451 \times 10^{-1}$	$1,454 \times 10^{-1}$	-0,2462
0,900	2,506	$1,324 \times 10^{-1}$	$1,334 \times 10^{-1}$	-0,7302
1,000	2,540	$1,206 \times 10^{-1}$	$1,214 \times 10^{-1}$	-0,6758
1,100	2,577	$1,083 \times 10^{-1}$	$1,094 \times 10^{-1}$	-0,9778
1,200	2,616	$9,632 \times 10^{-2}$	$9,738 \times 10^{-2}$	-1,0955
1,300	2,657	$8,457 \times 10^{-2}$	$8,537 \times 10^{-2}$	-0,9392
1,400	2,701	$7,264 \times 10^{-2}$	$7,336 \times 10^{-2}$	-0,9842

1,500	2,749	$6,059 \times 10^{-2}$	$6,135 \times 10^{-2}$	-1,2461
1,600	2,798	$4,885 \times 10^{-2}$	$4,934 \times 10^{-2}$	-0,9919
1,700	2,849	$3,736 \times 10^{-2}$	$3,733 \times 10^{-2}$	0,0906
1,800	2,901	$2,604 \times 10^{-2}$	$2,532 \times 10^{-2}$	2,8494
1,900	2,955	$1,478 \times 10^{-2}$	$1,330 \times 10^{-2}$	11,0620
2,000	3,011	$3,046 \times 10^{-3}$	$1,292 \times 10^{-3}$	167,4800
V_{HCl} (mol/L)	C_{HCl} (mol/L)	Error(%)	R	Incl. F_{HCl}
2,0108	$5,0708 \times 10^{-3}$	6,3061	-0,999923	0,12011

PARA HA1

Volume	pH	FG Refinada	FG Ajustada	Erro(%)
5,400	4,215	$2,095 \times 10^{-4}$	$2,029 \times 10^{-4}$	3,2472
5,500	4,242	$2,025 \times 10^{-4}$	$1,976 \times 10^{-4}$	2,4880
5,600	4,266	$1,971 \times 10^{-4}$	$1,923 \times 10^{-4}$	2,5327
5,700	4,293	$1,902 \times 10^{-4}$	$1,869 \times 10^{-4}$	1,7850
5,800	4,318	$1,842 \times 10^{-4}$	$1,816 \times 10^{-4}$	1,4510
5,900	4,344	$1,782 \times 10^{-4}$	$1,762 \times 10^{-4}$	1,1403
6,000	4,369	$1,724 \times 10^{-4}$	$1,709 \times 10^{-4}$	0,8635
6,100	4,396	$1,659 \times 10^{-4}$	$1,655 \times 10^{-4}$	0,2319
6,200	4,422	$1,603 \times 10^{-4}$	$1,602 \times 10^{-4}$	0,0428
6,300	4,449	$1,541 \times 10^{-4}$	$1,549 \times 10^{-4}$	-0,4756
6,400	4,474	$1,487 \times 10^{-4}$	$1,495 \times 10^{-4}$	-0,5386
6,500	4,501	$1,429 \times 10^{-4}$	$1,442 \times 10^{-4}$	-0,9108
6,600	4,528	$1,372 \times 10^{-4}$	$1,388 \times 10^{-4}$	-1,1898
6,700	4,557	$1,311 \times 10^{-4}$	$1,335 \times 10^{-4}$	-1,7526
6,800	4,584	$1,258 \times 10^{-4}$	$1,281 \times 10^{-4}$	-1,8152
6,900	4,613	$1,202 \times 10^{-4}$	$1,228 \times 10^{-4}$	-2,1277
7,000	4,643	$1,143 \times 10^{-4}$	$1,175 \times 10^{-4}$	-2,6757
7,100	4,672	$1,091 \times 10^{-4}$	$1,121 \times 10^{-4}$	-2,6781
7,200	4,704	$1,033 \times 10^{-4}$	$1,068 \times 10^{-4}$	-3,2521
7,300	4,734	$9,814 \times 10^{-5}$	$1,014 \times 10^{-4}$	-3,2367
7,400	4,766	$9,284 \times 10^{-5}$	$9,608 \times 10^{-5}$	-3,3646
7,500	4,800	$8,746 \times 10^{-5}$	$9,073 \times 10^{-5}$	-3,6012

7,600	4,836	$8,205 \times 10^{-5}$	$8,539 \times 10^{-5}$	-3,9061
7,700	4,871	$7,695 \times 10^{-5}$	$8,005 \times 10^{-5}$	-3,8651
7,800	4,908	$7,187 \times 10^{-5}$	$7,470 \times 10^{-5}$	-3,7977
7,900	4,949	$6,658 \times 10^{-5}$	$6,936 \times 10^{-5}$	-4,0135
8,000	4,990	$6,166 \times 10^{-5}$	$6,402 \times 10^{-5}$	-3,6837
8,100	5,033	$5,665 \times 10^{-5}$	$5,867 \times 10^{-5}$	-3,4554
8,200	5,081	$5,162 \times 10^{-5}$	$5,333 \times 10^{-5}$	-3,1999
8,300	5,132	$4,667 \times 10^{-5}$	$4,799 \times 10^{-5}$	-2,7440
8,400	5,187	$4,169 \times 10^{-5}$	$4,265 \times 10^{-5}$	-2,2323
8,500	5,248	$3,681 \times 10^{-5}$	$3,730 \times 10^{-5}$	-1,3326
8,600	5,316	$3,198 \times 10^{-5}$	$3,196 \times 10^{-5}$	0,0677
8,700	5,394	$2,714 \times 10^{-5}$	$2,662 \times 10^{-5}$	1,9711
8,800	5,485	$2,232 \times 10^{-5}$	$2,127 \times 10^{-5}$	4,9322
8,900	5,595	$1,759 \times 10^{-5}$	$1,593 \times 10^{-5}$	10,0397
9,000	5,735	$1,292 \times 10^{-5}$	$1,059 \times 10^{-5}$	21,986
9,100	5,928	$8,405 \times 10^{-6}$	$5,244 \times 10^{-6}$	60,269
9,200	6,256	$4,005 \times 10^{-6}$	$-9,895 \times 10^{-8}$	-4146,9
9,300	7,801	$8,376 \times 10^{-8}$	$-5,442 \times 10^{-6}$	-101,54
9,400	9,819	$-3,344 \times 10^{-6}$	$-1,079 \times 10^{-5}$	-68,996
$V_{HA1} \text{ (mol/L)}$ 7,1874	$C_{HA1} \text{ (mol/L)}$ $1,8125 \times 10^{-2}$	Erro(%) 108,33	pKa 4,2722	R -0,998854

A figura 21 mostra o gráfico obtido pela aplicação do método linear aos dados da tabela XLIV. Neste gráfico a curva (A) é a curva de titulação obtida plotando-se pH em função do volume de titulante adicionado. A reta FHAo foi obtida plotando-se a função de Gran modificada para o ácido clorídrico (FHAo) em função do volume de titulante adicionado. A curva FHA1, foi obtida graficando-se a função de Gran modificada para a mistura dos ácidos benzóico e acético.

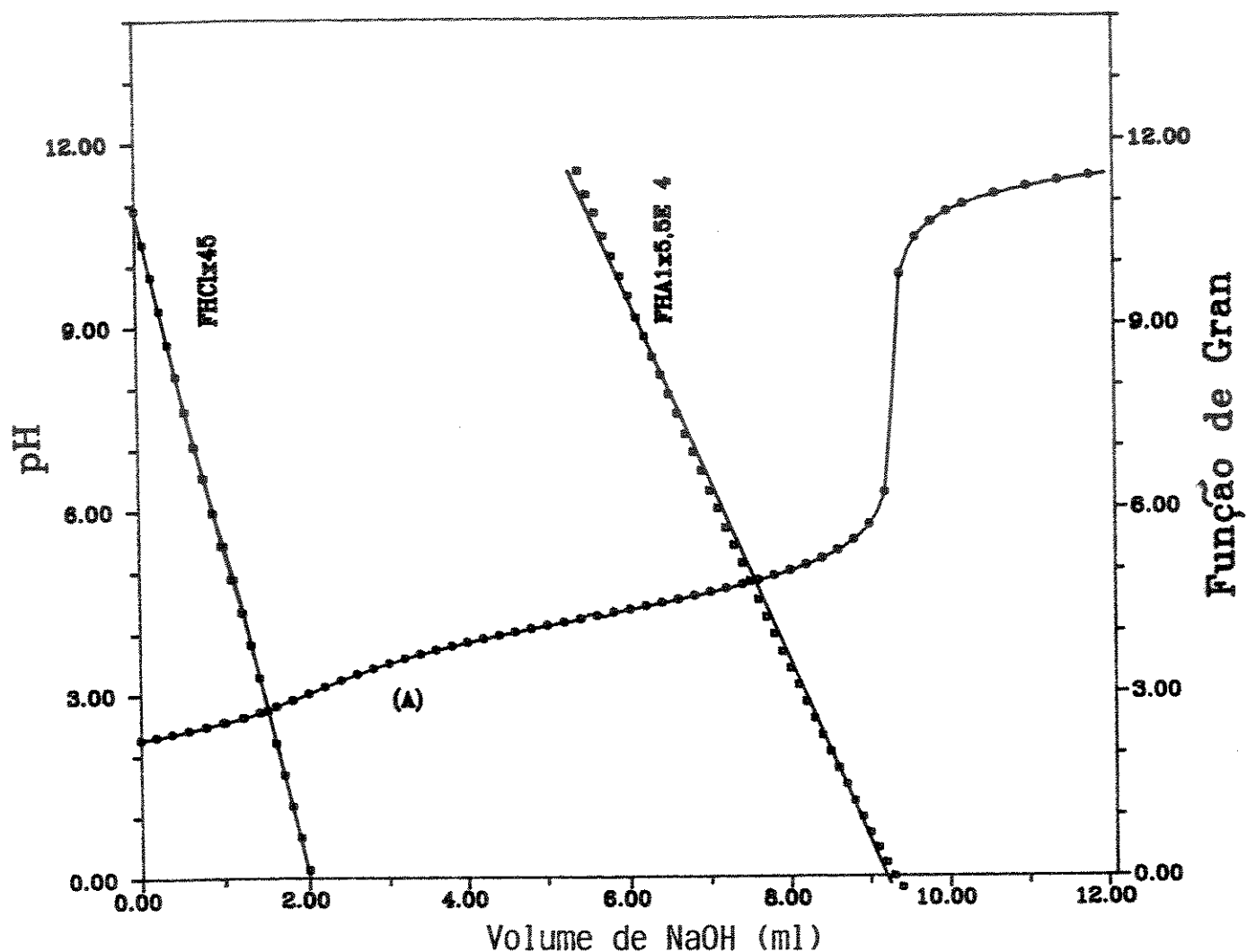


Figura 21 - Grafico obtido para a curva de titulação da mistura dos ácidos clorídrico, benzóico e acético. A curva de titulação (A) é obtida graficando-se os valores de volume e pH da tabela XLIV. As curvas FHA0, FHA1 e FHA2 são obtidas graficando-se as Funções de Gran modificadas para os ácidos clorídrico, benzóico e acético obtidas pelo método linear.

Os resultados obtidos, em termos de concentração e constante de dissociação, para a titulação da mistura citada anteriormente são mostrados na tabela XLVI.

Tabela XLVI - Valores de concentração e pKa obtidos pela aplicação do método linear estudado aos dados da curva de titulação da solução I da tabela XLIII.

	Ácido Contido (mol/l)	Ácido Encontrado (mol/l)	Erro Relativo	pKa
HCl	$4,770 \times 10^{-3}$	$5,071 \times 10^{-3}$	6,31%	-
HA1	$8,700 \times 10^{-3}$	$1,813 \times 10^{-2}$	108,4%	4,272
HA2	$9,970 \times 10^{-3}$	-		

Os resultados obtidos pela aplicação do método linear a esta mistura não foram satisfatórios. Como podemos verificar pela tabela XLVI e pelo gráfico da figura 21, não conseguimos determinar os dois ácidos fracos separadamente. O valor da concentração do ácido clorídrico foi obtido separadamente. Porém, para os dois ácidos fracos obtivemos apenas um valor de concentração que corresponde à soma de suas concentrações iniciais. O valor de pKa obtido tem um valor intermediário entre os pKa dos dois ácidos fracos.

A função de Gran modificada, FHA1, deveria fornecer uma reta quando graficada em função do volume de titulante adicionado. Como podemos observar na figura 21, o gráfico obtido apresenta uma curvatura acentuada. Este fato se deve à presença dos dois ácidos fracos, que não puderam ser separados pelo método linear. Assim eles são determinados como se fossem uma única

espécie.

O método linear desenvolvido por Godinho e Aleixo⁴⁶, em sua primeira versão, apresenta algumas simplificações feitas durante a dedução das funções de Gran modificadas. Estas simplificações consideravam desprezíveis as hidrólises das espécies resultantes das titulações dos ácidos fracos. As aproximações realizadas, afetaram as funções de Gran modificadas dos grupos mais básicos. As deduções das funções de Gran modificadas com estas simplificações foram bem detalhadas anteriormente⁸⁵⁻⁸⁷.

Assim, acreditamos serem estas simplificações o fator que tornou impossível a separação de dois ácidos fracos com valores de pKa muito próximos.

Com o objetivo de contornar este problema, novas funções de Gran modificadas foram deduzidas, sem realizar nenhuma aproximação. Estas novas funções de Gran modificadas foram mostradas no item 3.2.

De posse do novo sistema de equações, para o nosso método linear, novas titulações das misturas dos ácidos clorídrico, benzóico e acético foram realizadas.

A tabela XLVII mostra as concentrações dos ácidos clorídrico, benzóico e acético em três soluções diferentes.

Tabela XLVII - Valores das concentrações dos ácidos clorídrico, benzóico e acético nas três soluções onde foram aplicados o método linear estudado.

ÁCIDO	SOLUÇÃO I conc(mol/l)	SOLUÇÃO II conc(mol/l)	SOLUÇÃO III conc(mol/l)
Clorídrico	$4,770 \times 10^{-3}$	$5,099 \times 10^{-4}$	$7,405 \times 10^{-4}$
Benzóico	$8,700 \times 10^{-3}$	$1,430 \times 10^{-3}$	$7,138 \times 10^{-4}$
Acético	$9,970 \times 10^{-3}$	$2,569 \times 10^{-4}$	$7,989 \times 10^{-4}$

O método linear foi aplicado à curva de titulação das três soluções citadas. A solução I desta tabela é a mesma da tabela XLIV.

As tabelas XLIX e LI mostram os dados obtidos para a titulação das soluções 2 e 3 da tabela XLVII.

Os resultados da aplicação do método linear, com o novo sistema de equações, aos dados das tabelas XLIV, XLIX e LI são mostrados respectivamente nas tabelas XLIII, L e LII.

Nestas tabelas as colunas expressas por FHAo, FHA1 e FHA2 foram obtidas pela aplicação das funções de Gran modificadas para os ácidos clorídrico, benzóico e acético aos dados das curvas de titulações.

As figuras 22, 23 e 24 mostram os gráficos obtidos pela aplicação do método linear aos dados das tabelas XLIV, XLIX e LI. Nestes gráficos as curvas marcadas por (A) são obtidas graficando-se os valores de pH em função do volume de titulante adicionado. As retas marcadas por FHAo, FHA1 e FHA2 foram obtidas graficando-se as funções de Gran modificadas para os ácidos clorídrico, benzóico e acético, em função do volume de titulante

adicionado. Estes dados são mostrados nas tabelas XLVIII, L e LII.

Como podemos observar nos gráficos das figuras 22, 23 e 24, a utilização do método linear, baseado no novo sistema de equações, possibilitou a separação dos dois ácidos fracos com uma diferença de pK_a de aproximadamente 0,5.

As tabelas LIII, LIV e LV mostram os resultados obtidos, em termos de concentração e pK_a , pela aplicação do método linear às três soluções mostradas na tabela XLVII.

Tabela XLIV - Dados obtidos para a titulação de 46,07 ml de uma solução contendo os ácidos clorídrico, benzóico e acético, com NaOH 0,1162 mol/l. Conc. do ácido clorídrico = $4,770 \times 10^{-3}$ mol/l. Conc. do ácido benzóico = $8,700 \times 10^{-3}$ mol/l. Conc. do ácido acético = $9,970 \times 10^{-3}$ mol/l.

Volume (ml)	E (mV)	pH	Volume (ml)	E (mV)	pH	Volume (ml)	E (mV)	pH
0,000	294,2	2,264	2,600	231,7	3,324	5,200	182,0	4,165
0,100	292,9	2,287	2,700	229,0	3,370	5,300	180,5	4,190
0,200	291,6	2,309	2,800	226,3	3,416	5,400	179,0	4,215
0,300	290,2	2,332	2,900	223,8	3,459	5,500	177,4	4,242
0,400	288,7	2,358	3,000	221,4	3,498	5,600	176,0	4,266
0,500	287,2	2,384	3,100	219,1	3,537	5,700	174,4	4,242
0,600	285,5	2,412	3,200	216,8	3,576	5,800	172,9	4,318
0,701	283,7	2,443	3,300	214,7	3,612	5,900	171,4	4,344
0,800	282,0	2,472	3,400	212,6	3,647	6,000	169,9	4,369
0,900	280,0	2,506	3,500	210,6	3,681	6,100	168,3	4,396
1,000	278,0	2,540	3,600	208,6	3,715	6,200	166,8	4,422
1,100	275,8	2,577	3,700	206,7	3,747	6,300	165,2	4,449
1,200	273,5	2,616	3,800	204,9	3,777	6,400	163,7	4,474
1,300	271,1	2,657	3,900	203,1	3,808	6,500	162,1	4,501
1,400	268,5	2,701	4,000	201,3	3,838	6,600	160,5	4,528
1,500	265,7	2,749	4,100	199,5	3,869	6,700	158,8	4,557
1,600	262,8	2,798	4,200	197,8	3,897	6,800	157,2	4,584
1,700	259,8	2,859	4,300	196,1	3,926	6,900	155,5	4,613
1,800	256,7	2,901	4,400	194,5	3,953	7,000	153,7	4,643
1,900	253,5	2,955	4,500	192,9	3,980	7,100	152,0	4,672
2,000	250,2	3,011	4,600	191,3	4,007	7,200	150,1	4,704
2,100	247,0	3,065	4,700	189,7	4,034	7,300	148,3	4,734
2,200	243,7	3,121	4,800	188,1	4,061	7,400	146,4	4,766
2,300	240,6	3,174	4,900	186,6	4,087	7,500	144,4	4,800
2,400	237,5	3,226	5,000	185,0	4,114	7,600	142,3	4,836
2,500	234,5	3,277	5,100	183,5	4,139	7,700	140,2	4,871

7,800	138,0	4,908	8,900	97,4	5,595	10,000	-212,6	10,834
7,900	135,6	4,949	9,000	89,1	5,735	10,100	-216,4	10,898
8,000	133,2	4,990	9,100	77,7	5,928	10,200	-219,6	10,952
8,100	130,6	5,033	9,200	58,3	6,256	10,400	-225,1	11,044
8,200	127,8	5,081	9,300	-33,1	7,801	10,600	-229,5	11,118
8,300	124,8	5,132	9,400	-152,5	9,819	10,800	-233,2	11,180
8,400	121,5	5,187	9,500	-174,8	10,196	11,000	-236,5	11,236
8,500	117,9	5,248	9,600	-187,7	10,413	11,200	-239,4	11,285
8,600	113,9	5,316	9,700	-196,3	10,559	11,400	-242,1	11,330
8,700	109,3	5,394	9,800	-202,8	10,668	11,600	-244,4	11,368
8,800	103,9	5,485	9,900	-208,3	10,761	11,800	-246,5	11,404
						12,000	-248,5	11,437

Tabela XLVIII - Aplicação do método linear aos dados da curva de titulação da tabela XLIV.

PARA O HCl

Volume	pH	FG Refinada	FG Ajustada	Erro(%)
0,100	2,287	$2,283 \times 10^{-1}$	$2,283 \times 10^{-1}$	-0,0056
0,200	2,309	$2,164 \times 10^{-1}$	$2,160 \times 10^{-1}$	0,1777
0,300	2,333	$2,041 \times 10^{-1}$	$2,037 \times 10^{-1}$	0,1986
0,400	2,358	$1,915 \times 10^{-1}$	$1,914 \times 10^{-1}$	0,0787
0,500	2,384	$1,796 \times 10^{-1}$	$1,791 \times 10^{-1}$	0,2875
0,600	2,412	$1,667 \times 10^{-1}$	$1,668 \times 10^{-1}$	-0,0371
0,701	2,443	$1,538 \times 10^{-1}$	$1,543 \times 10^{-1}$	-0,3489
0,800	2,472	$1,423 \times 10^{-1}$	$1,421 \times 10^{-1}$	0,0929
0,900	2,506	$1,294 \times 10^{-1}$	$1,298 \times 10^{-1}$	-0,3061
1,000	2,540	$1,174 \times 10^{-1}$	$1,175 \times 10^{-1}$	-0,1459
1,100	2,577	$1,048 \times 10^{-1}$	$1,052 \times 10^{-1}$	-0,3698
1,200	2,616	$9,252 \times 10^{-2}$	$9,291 \times 10^{-2}$	-0,4175
1,300	2,657	$8,044 \times 10^{-2}$	$8,060 \times 10^{-2}$	-0,2008
1,400	2,701	$6,811 \times 10^{-2}$	$6,829 \times 10^{-2}$	-0,2618
1,500	2,749	$5,560 \times 10^{-2}$	$5,598 \times 10^{-2}$	-0,6869

1,600	2,798	$4,334 \times 10^{-2}$	$4,367 \times 10^{-2}$	-0,7577
1,700	2,849	$3,127 \times 10^{-2}$	$3,136 \times 10^{-2}$	-0,2984
1,800	2,901	$1,929 \times 10^{-2}$	$1,905 \times 10^{-2}$	1,2452
1,900	2,955	$7,298 \times 10^{-3}$	$6,744 \times 10^{-3}$	8,2165
2,000	3,011	$-4,834 \times 10^{-3}$	$-5,565 \times 10^{-3}$	-13,1428
V_{HCl} (mol/L)	C_{HCl} (mol/L)	Erro(%)	R	Incl. F_{HCl}
1,9548	$4,9296 \times 10^{-3}$	2,7924	-0,999987	0,12310

PARA HA1

Volume	pH	FG Refinada	FG Ajustada	Erro(%)
3,600	3,715	$1,897 \times 10^{-4}$	$1,903 \times 10^{-4}$	-0,3024
3,700	3,747	$1,799 \times 10^{-4}$	$1,802 \times 10^{-4}$	-0,2063
3,800	3,777	$1,708 \times 10^{-4}$	$1,702 \times 10^{-4}$	0,3271
3,900	3,808	$1,610 \times 10^{-4}$	$1,602 \times 10^{-4}$	0,4998
4,000	3,838	$1,506 \times 10^{-4}$	$1,501 \times 10^{-4}$	0,2993
4,100	3,869	$1,397 \times 10^{-4}$	$1,401 \times 10^{-4}$	-0,2793
4,200	3,897	$1,297 \times 10^{-4}$	$1,300 \times 10^{-4}$	-0,2375
4,300	3,926	$1,194 \times 10^{-4}$	$1,200 \times 10^{-4}$	-0,5240
4,400	3,953	$1,100 \times 10^{-4}$	$1,100 \times 10^{-4}$	0,0043
4,500	3,980	$1,002 \times 10^{-4}$	$9,992 \times 10^{-5}$	0,3056
4,600	4,007	$9,021 \times 10^{-5}$	$8,988 \times 10^{-5}$	0,3608
4,700	4,034	$7,995 \times 10^{-5}$	$7,984 \times 10^{-5}$	0,1336
4,800	4,061	$6,950 \times 10^{-5}$	$6,980 \times 10^{-5}$	-0,4365
4,900	4,087	$6,007 \times 10^{-5}$	$5,976 \times 10^{-5}$	0,5123
5,000	4,114	$4,932 \times 10^{-5}$	$4,973 \times 10^{-5}$	-0,8193
5,100	4,139	$3,961 \times 10^{-5}$	$3,969 \times 10^{-5}$	-0,1942
5,200	4,165	$2,979 \times 10^{-5}$	$2,965 \times 10^{-5}$	0,4917
5,300	4,190	$1,990 \times 10^{-5}$	$1,961 \times 10^{-5}$	1,5078
5,400	4,215	$9,948 \times 10^{-6}$	$9,566 \times 10^{-6}$	3,9975
5,500	4,242	$-1,087 \times 10^{-6}$	$-4,739 \times 10^{-6}$	129,2990
V_{HA1} (mol/L)	C_{HA1} (mol/L)	Erro(%)	pKa	R
3,5405	$8,9285 \times 10^{-3}$	2,6237	3,9983	-0,999974

PARA HA2

Volume	pH	FG Refinada	FG Ajustada	Erro(%)
7,200	4,704	$6,329 \times 10^{-5}$	$6,325 \times 10^{-5}$	0,0504
7,300	4,734	$6,041 \times 10^{-5}$	$6,023 \times 10^{-5}$	0,2928
7,400	4,766	$5,741 \times 10^{-5}$	$5,721 \times 10^{-5}$	0,3382
7,500	4,800	$5,431 \times 10^{-5}$	$5,419 \times 10^{-5}$	0,2237
7,600	4,836	$5,117 \times 10^{-5}$	$5,117 \times 10^{-5}$	-0,0087
7,700	4,871	$4,820 \times 10^{-5}$	$4,815 \times 10^{-5}$	0,0976
7,800	4,908	$4,521 \times 10^{-5}$	$4,513 \times 10^{-5}$	0,1730
7,900	4,949	$4,205 \times 10^{-5}$	$4,211 \times 10^{-5}$	-0,1368
8,000	4,990	$3,911 \times 10^{-5}$	$3,909 \times 10^{-5}$	0,0684
8,100	5,033	$3,608 \times 10^{-5}$	$3,607 \times 10^{-5}$	0,0511
8,200	5,081	$3,302 \times 10^{-5}$	$3,304 \times 10^{-5}$	-0,0751
8,300	5,132	$2,997 \times 10^{-5}$	$3,002 \times 10^{-5}$	-0,1669
8,400	5,187	$2,688 \times 10^{-5}$	$2,700 \times 10^{-5}$	-0,4418
8,500	5,248	$2,383 \times 10^{-5}$	$2,398 \times 10^{-5}$	-0,6477
8,600	5,316	$2,079 \times 10^{-5}$	$2,096 \times 10^{-5}$	-0,8358
8,700	5,394	$1,771 \times 10^{-5}$	$1,794 \times 10^{-5}$	-1,2894
8,800	5,485	$1,462 \times 10^{-5}$	$1,492 \times 10^{-5}$	-1,9994
8,900	5,595	$1,156 \times 10^{-5}$	$1,190 \times 10^{-5}$	-2,8171
9,000	5,735	$8,524 \times 10^{-6}$	$8,877 \times 10^{-6}$	-3,9795
9,100	5,928	$5,568 \times 10^{-6}$	$5,856 \times 10^{-6}$	-4,9107
9,200	6,256	$2,664 \times 10^{-6}$	$2,835 \times 10^{-6}$	-6,0489
9,300	7,801	$5,931 \times 10^{-8}$	$-1,859 \times 10^{-7}$	-131,8990
9,400	9,819	$-1,882 \times 10^{-6}$	$-3,207 \times 10^{-6}$	-41,3186
$V_{HA2} \text{ (mol/L)}$ 3,7986	$C_{HA2} \text{ (mol/L)}$ $9,5793 \times 10^{-3}$	Erro(%) -3,9188	pKa 4,5199	R -0,999866

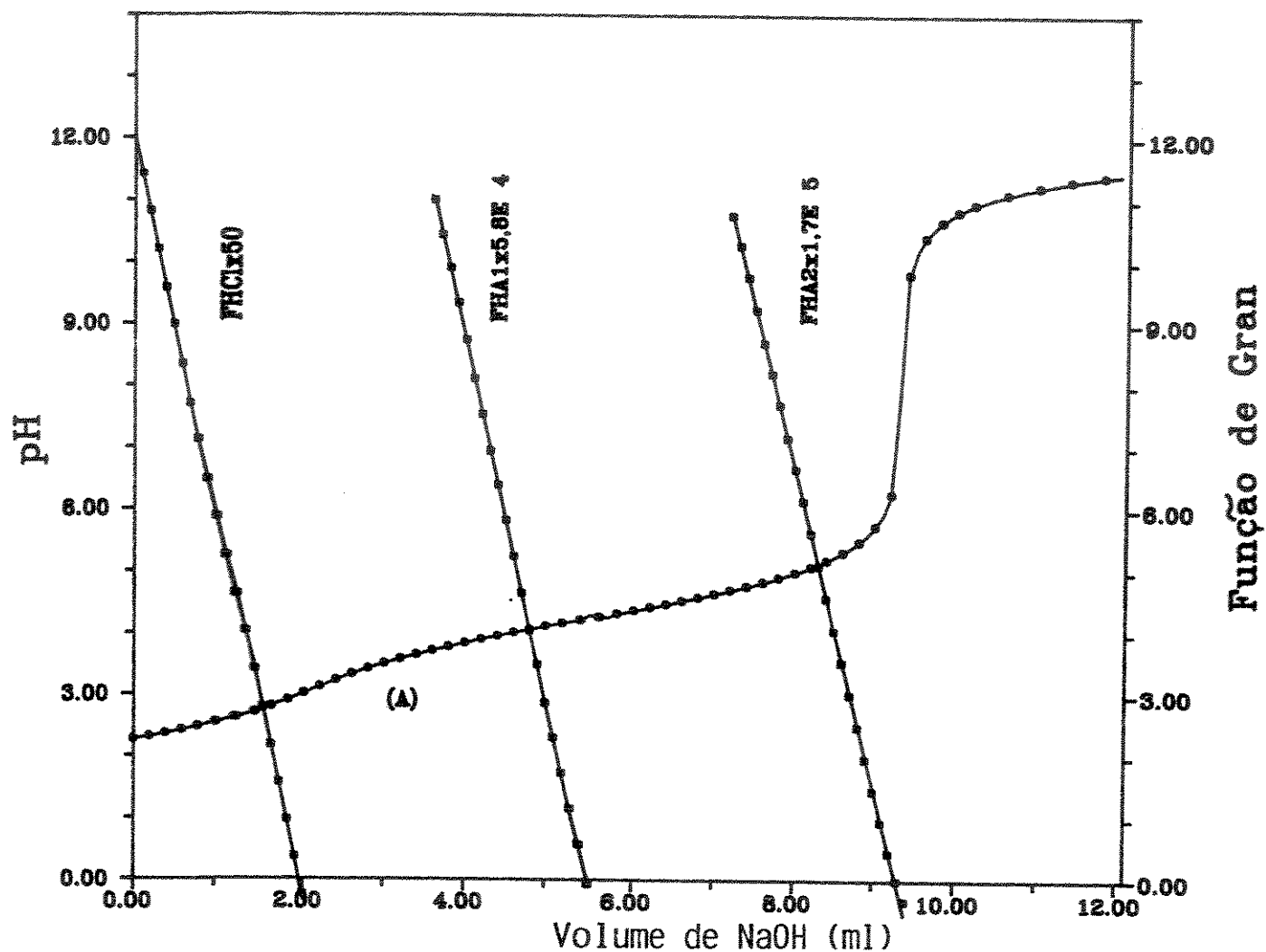


Figura 22 - Gráfico obtido para a curva de titulação da mistura dos ácidos clorídrico, benzóico e acético. A curva de titulação (A) é obtida graficando-se os valores de volume e pH da tabela XLIV. As curvas FHA0, FHA1 e FHA2 são obtidas graficando-se as Funções de Gran modificadas para os ácidos clorídrico, benzóico e acético obtidas pelo método linear.

Tabela XLIX - Dados obtidos para a titulação de 27,52 ml de uma solução contendo os ácidos clorídrico, benzóico e acético, com NaOH 0,1247 mol/l.
 Conc. do ácido clorídrico = $3,925 \times 10^{-4}$ mol/l
 Conc. do ácido benzóico = $1,430 \times 10^{-3}$ mol/l
 Conc. do ácido acético = $2,569 \times 10^{-4}$ mol/l.

Volume (ml)	E (mV)	pH	Volume (ml)	E (mV)	pH	Volume (ml)	E (mV)	pH
0,0000	242,4	3,219	0,1300	219,3	3,609	0,2600	190,5	4,096
0,0050	241,6	3,232	0,1350	218,3	3,626	0,2650	189,3	4,116
0,0100	240,8	3,246	0,1400	217,2	3,645	0,2700	188,1	4,137
0,0150	240,1	3,258	0,1450	216,2	3,662	0,2750	186,9	4,157
0,0200	239,3	3,271	0,1500	215,2	3,679	0,2800	185,6	4,179
0,0250	238,5	3,285	0,1550	214,1	3,697	0,2850	184,4	4,199
0,0300	237,7	3,298	0,1600	213,1	3,714	0,2900	183,1	4,221
0,0350	236,9	3,312	0,1650	212,1	3,731	0,2950	181,8	4,243
0,0400	236,0	3,327	0,1700	211,0	3,750	0,3000	180,5	4,265
0,0450	235,2	3,340	0,1750	209,9	3,768	0,3050	179,2	4,287
0,0500	234,3	3,356	0,1800	208,9	3,785	0,3100	177,8	4,311
0,0550	233,4	3,371	0,1850	207,8	3,804	0,3150	176,5	4,333
0,0600	232,6	3,384	0,1900	206,6	3,824	0,3200	175,0	4,358
0,0650	231,7	3,400	0,1950	205,5	3,843	0,3250	173,6	4,382
0,0700	230,8	3,415	0,2000	204,4	3,861	0,3300	172,1	4,407
0,0750	229,8	3,418	0,2050	203,2	3,881	0,3350	170,6	4,433
0,0800	228,9	3,447	0,2100	202,1	3,900	0,3400	169,0	4,460
0,0850	228,0	3,462	0,2150	200,8	3,922	0,3450	167,4	4,487
0,0900	227,1	3,477	0,2200	199,7	3,941	0,3500	165,7	4,515
0,0950	226,1	3,494	0,2250	198,5	3,961	0,3550	164,1	4,542
0,1000	225,2	3,510	0,2300	197,4	3,980	0,3600	162,3	4,573
0,1050	224,2	3,526	0,2350	196,3	3,998	0,3650	160,4	4,605
0,1100	223,3	3,542	0,2400	195,2	4,017	0,3700	158,5	4,637
0,1150	222,2	3,560	0,2450	194,0	4,037	0,3750	156,5	4,671
0,1200	221,3	3,575	0,2500	192,8	4,057	0,3800	154,5	4,705
0,1250	220,3	3,592	0,2550	191,7	4,076	0,3850	152,3	4,742

0,3900	150,1	4,779	0,4426	109,5	5,465	0,4900	-144,4	9,757
0,3950	147,7	4,820	0,4450	105,1	5,540	0,5000	-153,6	9,913
0,4000	145,3	4,860	0,4500	94,7	5,716	0,5100	-160,3	10,026
0,4050	142,6	4,906	0,4525	87,6	5,836	0,5200	-165,9	10,120
0,4100	139,6	4,957	0,4550	78,8	5,984	0,5300	-170,3	10,195
0,4150	136,5	5,009	0,4575	65,0	6,218	0,5400	-174,3	10,262
0,4200	133,1	5,066	0,4600	44,3	6,567	0,5500	-177,7	10,320
0,4250	129,2	5,133	0,4650	-71,5	8,525	0,5600	-180,5	10,367
0,4300	124,7	5,208	0,4700	-104,9	9,089	0,5700	-183,2	10,413
0,4350	119,5	5,296	0,4750	-120,4	9,351	0,5800	-185,6	10,453
0,4400	113,4	5,399	0,4800	-130,9	9,529	0,5900	-187,8	10,490

Tabela L - Aplicação do método linear aos dados
da curva de titulação da tabela XLIX.

PARA O HCl

Volume	pH	FG Refinada	FG Ajustada	Erro(%)
0,0000	3,219	$1,062 \times 10^{-2}$	$1,059 \times 10^{-2}$	0,3299
0,0050	3,232	$9,952 \times 10^{-3}$	$9,962 \times 10^{-3}$	-0,1032
0,0100	3,246	$9,293 \times 10^{-3}$	$9,336 \times 10^{-3}$	-0,4683
0,0150	3,258	$8,725 \times 10^{-3}$	$8,711 \times 10^{-3}$	0,1692
0,0200	3,271	$8,087 \times 10^{-3}$	$8,085 \times 10^{-3}$	0,0238
0,0250	3,285	$7,459 \times 10^{-3}$	$7,459 \times 10^{-3}$	-0,0014
0,0300	3,298	$6,841 \times 10^{-3}$	$6,834 \times 10^{-3}$	0,1057
0,0350	3,312	$6,232 \times 10^{-3}$	$6,208 \times 10^{-3}$	0,3857
0,0400	3,327	$5,557 \times 10^{-3}$	$5,582 \times 10^{-3}$	-0,4485
0,0450	3,340	$4,967 \times 10^{-3}$	$4,956 \times 10^{-3}$	0,2054
0,0500	3,356	$4,312 \times 10^{-3}$	$4,331 \times 10^{-3}$	-0,4393
0,0550	3,371	$3,666 \times 10^{-3}$	$3,705 \times 10^{-3}$	-1,0414
0,0600	3,384	$3,101 \times 10^{-3}$	$3,079 \times 10^{-3}$	0,6951
0,0650	3,400	$2,473 \times 10^{-3}$	$2,454 \times 10^{-3}$	0,7751
0,0700	3,415	$1,852 \times 10^{-3}$	$1,828 \times 10^{-3}$	1,3331

0,0750	3,432	$1,172 \times 10^{-3}$	$1,202 \times 10^{-3}$	-2,5286
0,0800	3,447	$5,670 \times 10^{-4}$	$5,764 \times 10^{-4}$	-1,6256
0,0850	3,462	$-3,057 \times 10^{-5}$	$-4,936 \times 10^{-5}$	-38,0620
V_{HCl} (mol/L)	C_{HCl} (mol/L)	Erro(%)	R	Incl. F_{HCl}
0,0846	$3,8327 \times 10^{-4}$	-2,3516	-0,999975	0,12514

PARA HA1

Volume	pH	FG Refinada	FG Ajustada	Erro(%)
0,2400	4,017	$1,824 \times 10^{-5}$	$1,824 \times 10^{-5}$	-0,0207
0,2450	4,037	$1,773 \times 10^{-5}$	$1,776 \times 10^{-5}$	-0,2078
0,2500	4,057	$1,722 \times 10^{-5}$	$1,728 \times 10^{-5}$	-0,3485
0,2550	4,076	$1,680 \times 10^{-5}$	$1,680 \times 10^{-5}$	0,0073
0,2600	4,096	$1,631 \times 10^{-5}$	$1,631 \times 10^{-5}$	-0,0416
0,2650	4,116	$1,583 \times 10^{-5}$	$1,583 \times 10^{-5}$	-0,0346
0,2700	4,137	$1,535 \times 10^{-5}$	$1,535 \times 10^{-5}$	0,0270
0,2750	4,157	$1,489 \times 10^{-5}$	$1,488 \times 10^{-5}$	0,1533
0,2800	4,179	$1,437 \times 10^{-5}$	$1,439 \times 10^{-5}$	-0,1087
0,2850	4,199	$1,392 \times 10^{-5}$	$1,390 \times 10^{-5}$	0,1574
0,2900	4,221	$1,343 \times 10^{-5}$	$1,342 \times 10^{-5}$	0,0459
0,2950	4,243	$1,294 \times 10^{-5}$	$1,294 \times 10^{-5}$	0,0222
0,3000	4,265	$1,247 \times 10^{-5}$	$1,246 \times 10^{-5}$	0,8832
0,3050	4,287	$1,200 \times 10^{-5}$	$1,197 \times 10^{-5}$	0,2588
0,3100	4,311	$1,150 \times 10^{-5}$	$1,149 \times 10^{-5}$	0,0766
0,3150	4,333	$1,106 \times 10^{-5}$	$1,101 \times 10^{-5}$	0,4771
0,3200	4,358	$1,053 \times 10^{-5}$	$1,053 \times 10^{-5}$	0,0818
0,3250	4,382	$1,007 \times 10^{-5}$	$1,004 \times 10^{-5}$	0,2928
0,3300	4,407	$9,578 \times 10^{-6}$	$9,560 \times 10^{-6}$	0,1935
0,3350	4,433	$9,101 \times 10^{-6}$	$9,077 \times 10^{-6}$	0,2636
0,3400	4,460	$8,598 \times 10^{-6}$	$8,595 \times 10^{-6}$	0,0452
0,3450	4,487	$8,115 \times 10^{-6}$	$8,112 \times 10^{-6}$	0,0314
0,3500	4,515	$7,611 \times 10^{-6}$	$7,630 \times 10^{-6}$	-0,2440
0,3550	4,542	$7,165 \times 10^{-6}$	$7,147 \times 10^{-6}$	0,2464
0,3600	4,573	$6,666 \times 10^{-6}$	$6,665 \times 10^{-6}$	0,0159
0,3650	4,605	$6,156 \times 10^{-6}$	$6,182 \times 10^{-6}$	-0,4152

0,3700	4,637	$5,672 \times 10^{-6}$	$5,670 \times 10^{-6}$	-0,4809
0,3750	4,671	$5,182 \times 10^{-6}$	$5,217 \times 10^{-6}$	-0,6719
0,3800	4,705	$4,717 \times 10^{-6}$	$4,735 \times 10^{-6}$	-0,3626
0,3850	4,742	$4,225 \times 10^{-6}$	$4,252 \times 10^{-6}$	-0,6311
0,3900	4,779	$3,762 \times 10^{-6}$	$3,770 \times 10^{-6}$	-0,2043
0,3950	4,820	$3,281 \times 10^{-6}$	$3,287 \times 10^{-6}$	-0,2010
0,4000	4,860	$2,831 \times 10^{-6}$	$2,805 \times 10^{-6}$	0,9268
V_{HA1} (mol/L)	C_{HA1} (mol/L)	Erro(%)	pKa	R
0,3444	$1,5604 \times 10^{-3}$	9,1188	4,0155	-0,999987

PARA HA2

Volume	pH	FG Refinada	FG Ajustada	Erro(%)
0,4200	5,066	$6,308 \times 10^{-7}$	$6,219 \times 10^{-7}$	1,4430
0,4250	5,132	$5,539 \times 10^{-7}$	$5,469 \times 10^{-7}$	1,2917
0,4300	5,208	$4,749 \times 10^{-7}$	$4,719 \times 10^{-7}$	0,6439
0,4350	5,296	$3,965 \times 10^{-7}$	$3,969 \times 10^{-7}$	-0,1113
0,4400	5,399	$3,199 \times 10^{-7}$	$3,219 \times 10^{-7}$	-0,6247
0,4426	5,465	$2,779 \times 10^{-7}$	$2,829 \times 10^{-7}$	-1,7626
0,4450	5,540	$2,364 \times 10^{-7}$	$2,469 \times 10^{-7}$	-4,2820
0,4500	5,716	$1,616 \times 10^{-7}$	$1,720 \times 10^{-7}$	-6,0532
0,4525	5,836	$1,240 \times 10^{-7}$	$1,345 \times 10^{-7}$	-7,7592
0,4550	5,984	$8,922 \times 10^{-8}$	$9,697 \times 10^{-8}$	-7,9983
0,4575	6,218	$5,273 \times 10^{-8}$	$5,948 \times 10^{-8}$	-11,3517
0,4600	6,567	$2,373 \times 10^{-8}$	$2,199 \times 10^{-8}$	7,8954
0,4650	8,525	$-2,045 \times 10^{-8}$	$-5,299 \times 10^{-8}$	-61,4187
V_{HA2} (mol/L)	C_{HA2} (mol/L)	Erro(%)	pKa	R
0,032	$1,4679 \times 10^{-4}$	-42,861	4,5997	-0,998420

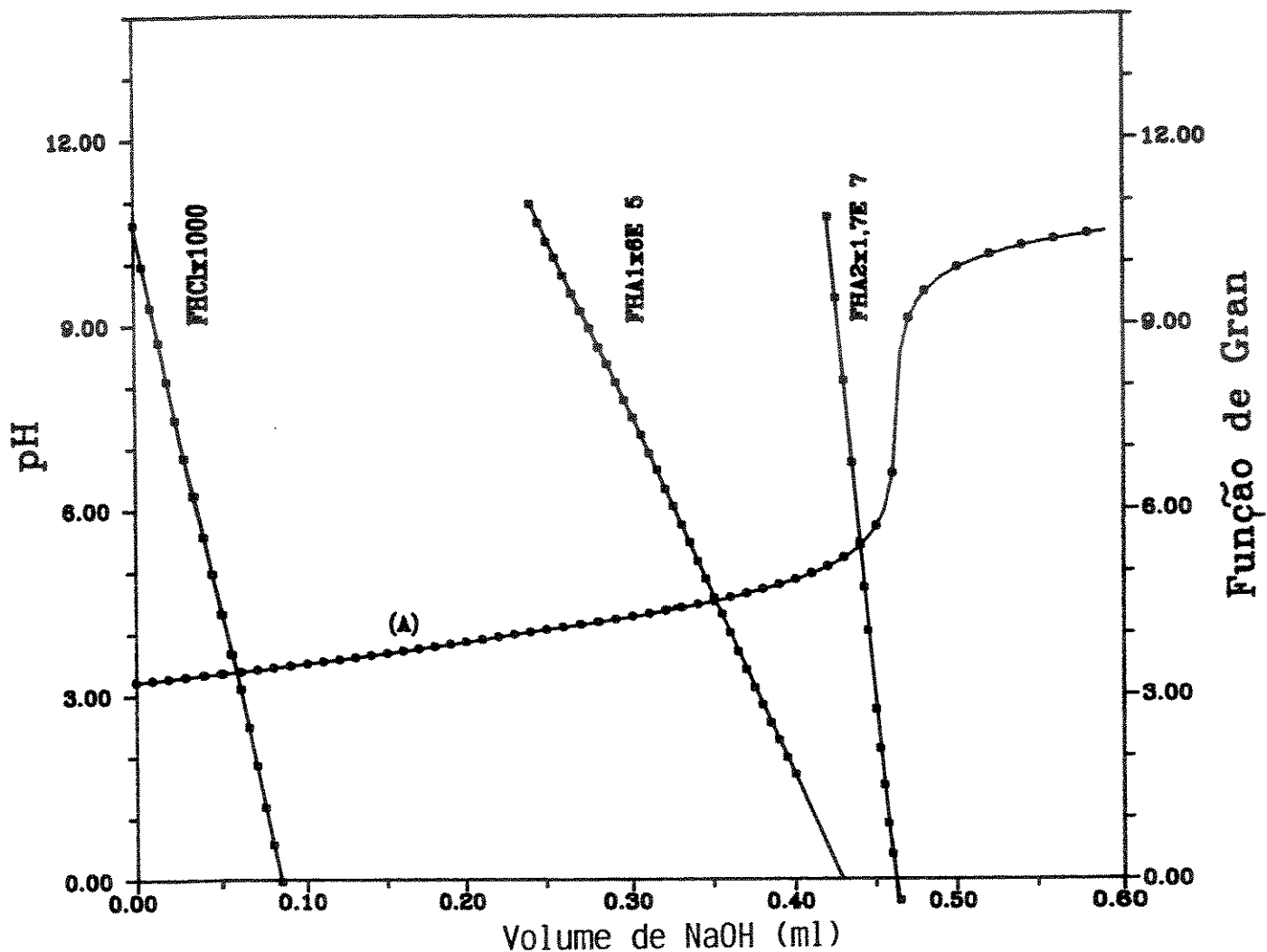


Figura 23 - Gráfico obtido para a curva de titulação da mistura dos ácidos clorídrico, benzóico e acético. A curva de titulação (A) é obtida graficando-se os valores de volume e pH da tabela XLIX. As curvas FHA0, FHA1 e FHA2 são obtidas graficando-se as Funções de Gran modificadas para os ácidos clorídrico, benzóico e acético obtidas pelo método linear.

Tabela LI - Dados obtidos para a titulação de 25,72 ml de uma solução contendo os ácidos clorídrico, fórmico e acético, com NaOH 0,1247 mol/l.

Conc. do ácido clorídrico = $6,737 \times 10^{-4}$ mol/l

Conc. do ácido benzóico = $7,138 \times 10^{-4}$ mol/l

Conc. do ácido acético = $7,989 \times 10^{-4}$ mol/l.

Volume (ml)	E (mV)	pH	Volume (ml)	E (mV)	pH	Volume (ml)	E (mV)	pH
0,0000	245,5	3,138	0,1300	219,8	3,573	0,2600	183,5	4,186
0,0050	244,8	3,150	0,1350	218,5	3,595	0,2650	182,0	4,212
0,0100	244,0	3,163	0,1400	217,2	3,617	0,2700	180,5	4,237
0,0150	243,3	3,175	0,1450	215,8	3,640	0,2750	179,0	4,262
0,0200	242,5	3,189	0,1500	214,5	3,662	0,2800	177,5	4,288
0,0250	241,7	3,202	0,1550	213,2	3,684	0,2850	176,0	4,313
0,0300	240,9	3,216	0,1600	211,8	3,708	0,2900	174,4	4,340
0,0350	240,1	3,229	0,1650	210,4	3,732	0,2950	172,8	4,367
0,0400	239,3	3,243	0,1700	209,0	3,755	0,3000	171,2	4,394
0,0450	238,4	3,258	0,1750	207,6	3,779	0,3050	169,6	4,421
0,0500	237,5	3,273	0,1800	206,2	3,803	0,3100	167,9	4,450
0,0550	236,6	3,288	0,1850	204,8	3,826	0,3150	166,2	4,479
0,0600	235,7	3,304	0,1900	203,4	3,850	0,3200	164,5	4,508
0,0650	234,7	3,321	0,1950	201,9	3,875	0,3300	161,0	4,567
0,0700	233,7	3,338	0,2000	200,5	3,899	0,3350	159,1	4,599
0,0750	232,7	3,354	0,2050	199,1	3,923	0,3400	157,3	4,629
0,0800	231,7	3,371	0,2100	197,6	3,948	0,3450	155,4	4,661
0,0850	230,6	3,390	0,2150	196,1	3,973	0,3500	153,4	4,695
0,0900	229,5	3,409	0,2200	194,7	3,997	0,3550	151,4	4,729
0,0950	228,4	3,427	0,2250	193,2	4,022	0,3600	149,3	4,765
0,1000	227,2	3,448	0,2300	191,7	4,048	0,3650	147,1	4,802
0,1050	226,1	3,466	0,2350	190,4	4,070	0,3700	144,8	4,841
0,1100	224,9	3,486	0,2400	189,1	4,092	0,3750	142,4	4,881
0,1150	223,7	3,507	0,2450	187,7	4,115	0,3800	139,9	4,923
0,1200	222,4	3,529	0,2500	186,2	4,141	0,3850	137,2	4,969
0,1250	221,1	3,551	0,2550	184,8	4,164	0,3900	134,4	5,016

0,3950	131,4	5,067	0,4450	30,0	6,781	0,5200	-175,9	10,280
0,4000	128,1	5,123	0,4510	-86,7	8,754	0,5300	-179,4	10,310
0,4050	124,6	5,182	0,4560	-113,2	9,202	0,5400	-182,6	10,370
0,4100	120,5	5,251	0,4600	-125,1	9,403	0,5500	-185,4	10,420
0,4150	116,1	5,326	0,4650	-135,4	9,577	0,5600	-187,9	10,460
0,4200	110,7	5,417	0,4700	-142,5	9,697	0,5700	-190,3	10,500
0,4250	104,5	5,522	0,4800	-153,4	9,881	0,5800	-192,4	10,530
0,4300	96,4	5,659	0,4900	-160,9	10,007	0,5900	-194,4	10,570
0,4350	85,8	5,838	0,5000	-167,0	10,110	0,6000	-196,2	10,600
0,4400	68,6	6,129	0,5100	-171,8	10,191			

Tabela LII - Aplicação do método linear aos dados da curva de titulação da tabela LI.

PARA O HCl

Volume	pH	FG Refinada	FG Ajustada	Erro(%)
0,0300	3,216	$1,247 \times 10^{-2}$	$1,257 \times 10^{-2}$	-0,7663
0,0350	3,229	$1,190 \times 10^{-2}$	$1,196 \times 10^{-2}$	-0,4981
0,0400	3,243	$1,134 \times 10^{-2}$	$1,135 \times 10^{-2}$	-0,0903
0,0450	3,258	$1,073 \times 10^{-2}$	$1,074 \times 10^{-2}$	-0,1621
0,0500	3,273	$1,013 \times 10^{-2}$	$1,014 \times 10^{-2}$	-0,1031
0,0550	3,288	$9,540 \times 10^{-3}$	$9,530 \times 10^{-3}$	0,1050
0,0600	3,304	$8,967 \times 10^{-3}$	$8,923 \times 10^{-3}$	0,4895
0,0650	3,321	$8,343 \times 10^{-3}$	$8,316 \times 10^{-3}$	0,3287
0,0700	3,338	$7,734 \times 10^{-3}$	$7,709 \times 10^{-3}$	0,3279
0,0750	3,354	$7,139 \times 10^{-3}$	$7,102 \times 10^{-3}$	0,5217
0,0800	3,371	$6,556 \times 10^{-3}$	$6,495 \times 10^{-3}$	0,9422
0,0850	3,390	$5,929 \times 10^{-3}$	$5,888 \times 10^{-3}$	0,6919
0,0900	3,409	$5,315 \times 10^{-3}$	$5,281 \times 10^{-3}$	0,6410
0,0950	3,427	$4,714 \times 10^{-3}$	$4,674 \times 10^{-3}$	0,8548
0,1000	3,448	$4,071 \times 10^{-3}$	$4,067 \times 10^{-3}$	0,1078
0,1050	3,466	$3,494 \times 10^{-3}$	$3,459 \times 10^{-3}$	0,9882
0,1100	3,486	$2,875 \times 10^{-3}$	$2,852 \times 10^{-3}$	0,7908

0,1150	3,507	$2,267 \times 10^{-3}$	$2,245 \times 10^{-3}$	0,9777
0,1200	3,529	$1,620 \times 10^{-3}$	$1,638 \times 10^{-3}$	-1,0818
0,1250	3,551	$9,840 \times 10^{-4}$	$1,031 \times 10^{-3}$	-4,5550
0,1300	3,573	$3,576 \times 10^{-4}$	$4,239 \times 10^{-4}$	-1,5635
0,1350	3,595	$-2,604 \times 10^{-4}$	$-1,832 \times 10^{-4}$	42,2162
$V_{HCl} \text{ (mol/L)}$	$C_{HCl} \text{ (mol/L)}$	Erro(%)	R	Incl. F_{HCl}
0,1335	$6,4704 \times 10^{-4}$	-3,9601	-0,999937	0,12142

PARA HA1

Volume	pH	FG Refinada	FG Ajustada	Erro(%)
0,2450	4,115	$1,051 \times 10^{-5}$	$1,053 \times 10^{-5}$	-0,1522
0,2500	4,141	$1,020 \times 10^{-5}$	$1,024 \times 10^{-5}$	-0,4004
0,2550	4,164	$9,933 \times 10^{-6}$	$9,951 \times 10^{-6}$	-0,1862
0,2600	4,186	$9,710 \times 10^{-6}$	$9,662 \times 10^{-6}$	0,4901
0,2650	4,212	$9,403 \times 10^{-6}$	$9,373 \times 10^{-6}$	0,3241
0,2700	4,237	$9,102 \times 10^{-6}$	$9,084 \times 10^{-6}$	0,2013
0,2750	4,262	$8,805 \times 10^{-6}$	$8,794 \times 10^{-6}$	0,1220
0,2800	4,288	$8,513 \times 10^{-6}$	$8,505 \times 10^{-6}$	0,0950
0,2850	4,313	$8,226 \times 10^{-6}$	$8,216 \times 10^{-6}$	0,1273
0,2900	4,340	$7,911 \times 10^{-6}$	$7,926 \times 10^{-6}$	-0,1971
0,2950	4,367	$7,603 \times 10^{-6}$	$7,637 \times 10^{-6}$	-0,4463
$V_{HA1} \text{ (mol/L)}$	$C_{HA1} \text{ (mol/L)}$	Erro(%)	pKa	R
0,2935	$1,4226 \times 10^{-3}$	99,299	4,2376	-0,999594

PARA HA2

Volume	pH	FG Refinada	FG Ajustada	Erro(%)
0,4000	5,123	$2,604 \times 10^{-7}$	$2,621 \times 10^{-7}$	-0,6636
0,4050	5,182	$2,358 \times 10^{-7}$	$2,343 \times 10^{-7}$	0,6376
0,4100	5,251	$2,075 \times 10^{-7}$	$2,065 \times 10^{-7}$	0,4947
0,4150	5,326	$1,815 \times 10^{-7}$	$1,787 \times 10^{-7}$	1,5766

0,4200	5,417	$1,519 \times 10^{-7}$	$1,508 \times 10^{-7}$	0,6846
0,4250	5,522	$1,237 \times 10^{-7}$	$1,230 \times 10^{-7}$	0,5789
0,4300	5,659	$9,336 \times 10^{-7}$	$9,519 \times 10^{-7}$	-1,9183
0,4350	5,838	$6,418 \times 10^{-7}$	$6,737 \times 10^{-8}$	-4,7353
0,4400	6,129	$3,410 \times 10^{-8}$	$3,955 \times 10^{-8}$	-13,7630
0,4450	6,791	$7,632 \times 10^{-9}$	$1,173 \times 10^{-8}$	-34,9060
0,4510	8,754	$-1,245 \times 10^{-8}$	$-2,166 \times 10^{-8}$	-42,5410
$V_{HA2} \text{ (mol/L)}$	$C_{HA2} \text{ (mol/L)}$	Erro(%)	pKa	R
0,02011	$9,7497 \times 10^{-5}$	-87,796	5,2546	-0,999075

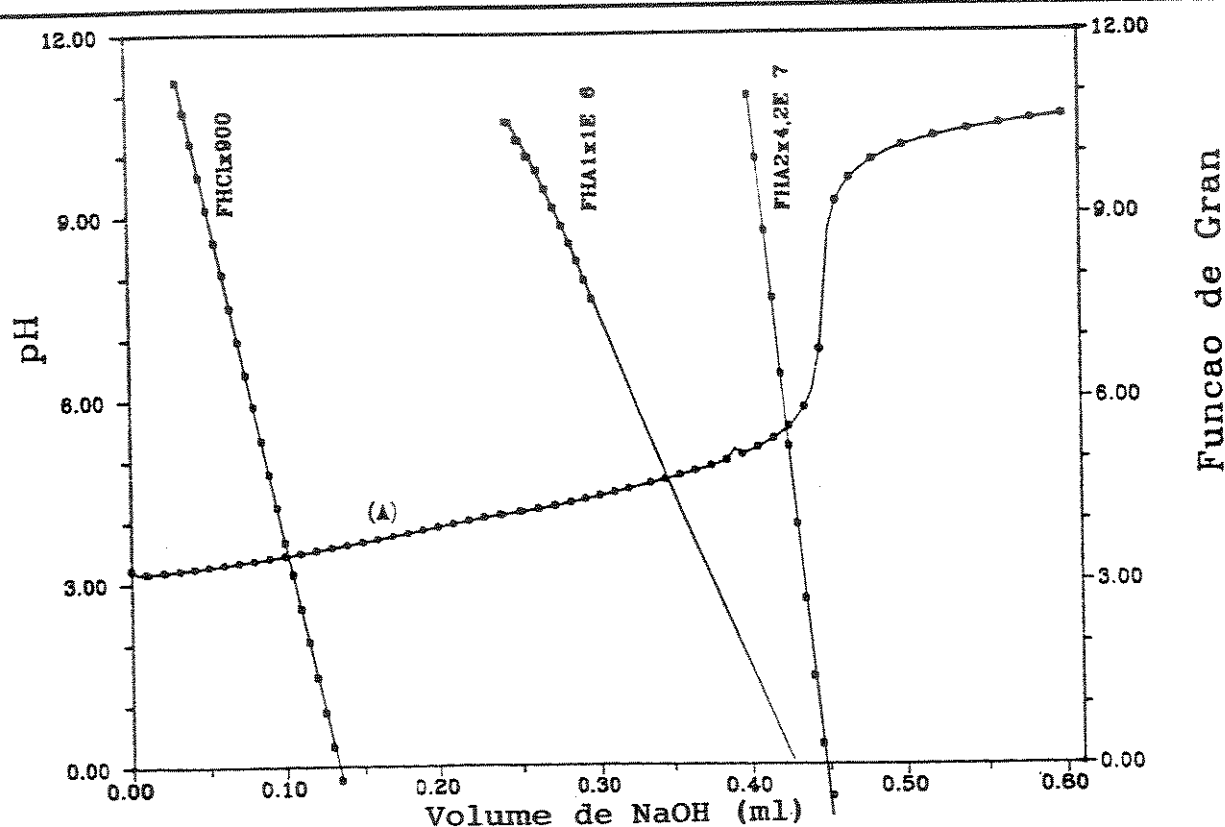


Figura 24 - Grafico obtido para a curva de titulação da mistura dos ácidos clorídrico, benzóico e acético. A curva de titulação (A) é obtida graficando-se os valores de volume e pH da tabela LI. As curvas FHA0, FHA1 e FHA2 são obtidas graficando-se as Funções de Gran modificadas para os ácidos clorídrico, benzóico e acético obtidas pelo método linear.

Nestas tabelas HA1 e HA2 representam, respectivamente, os ácidos benzóico e acético.

A tabela LIII mostra os resultados obtidos pela aplicação do método linear à primeira mistura da tabela XLVII.

Para o ácido clorídrico, o valor do erro relativo obtido foi de 2,70% em concentração próxima a 5×10^{-3} mol/l. Para os ácidos benzóico e acético, em concentrações próximas a 10^{-2} mol/l, os valores dos erros relativos obtidos foram de -1,92% e 3,31%.

Tabela LIII - Valores de concentração e pKa obtidos pela aplicação do método linear estudado aos dados da curva de titulação da solução I da tabela XLVII.

SOLUÇÃO I					
	Ácido Contido (mol/l)	Ácido Encontrado (mol/l)	Erro Relativo	Desvio Padrão	pKa
HCl	$4,770 \times 10^{-3}$	$4,899 \times 10^{-3}$	2,70%	$1,6 \times 10^{-5}$	-
HA1	$8,700 \times 10^{-3}$	$8,533 \times 10^{-3}$	-1,92%	$5,0 \times 10^{-5}$	4,017
HA2	$9,970 \times 10^{-3}$	$1,030 \times 10^{-2}$	3,31%	$4,1 \times 10^{-4}$	4,536

Tabela LIV - Valores de concentração e pKa obtidos pela aplicação do método linear estudado aos dados da curva de titulação da solução II da tabela XLVII.

SOLUÇÃO II					
	Ácido Contido (mol/l)	Ácido Encontrado (mol/l)	Erro Relativo	Desvio Padrão	pKa
HCl	$3,925 \times 10^{-4}$	$3,865 \times 10^{-4}$	-1,53%	$4,3 \times 10^{-6}$	-
HA1	$1,430 \times 10^{-3}$	$1,599 \times 10^{-3}$	11,8%	$3,3 \times 10^{-5}$	4,032
HA2	$2,569 \times 10^{-4}$	$1,103 \times 10^{-4}$	-57,1%	$3,2 \times 10^{-5}$	4,952

Tabela LV - Valores de concentração e pKa obtidos pela aplicação do método linear estudado aos dados da curva de titulação da solução III da tabela XLVII.

SOLUÇÃO III					
	Ácido Contido (mol/l)	Ácido Encontrado (mol/l)	Erro Relativo	Desvio Padrão	pKa
HCl	$6,637 \times 10^{-4}$	$6,611 \times 10^{-4}$	-1,88%	$2,5 \times 10^{-5}$	-
HA1	$7,138 \times 10^{-4}$	$1,352 \times 10^{-3}$	89,3%	$1,3 \times 10^{-4}$	4,229
HA2	$7,989 \times 10^{-4}$	$1,609 \times 10^{-5}$	-79,9%	$1,1 \times 10^{-4}$	5,114

Os valores de pKa obtidos para os ácidos benzóico e acético foram respectivamente 4,017 e 4,536. Este valores estão de acordo com os valores de 4,01 para o ácido benzóico e 4,53 para o ácido acético citados por Smith Martel⁸⁸.

As tabelas LIV e LV mostram os resultados obtidos para as misturas dos ácidos clorídrico, benzóico e acético, em concentrações inferiores as da tabela LIII.

Os resultados obtidos para estas misturas não foram satisfatórios. Para a mistura dos três ácidos em concentrações próximas a 7×10^{-4} mol/l, os valores dos erros relativos obtidos para os ácidos clorídrico, benzóico e acético foram -1,88%, 89,3% e -79,9%, respectivamente.

Os valores dos pKa obtidos para os ácidos benzóico e acético, mostrados nas tabelas LIV e LV, também tiveram muita variação devido a baixa concentração dos ácidos nas misturas tituladas. Para a mistura dos três ácidos em concentrações próximas a 7×10^{-4} mol/l, o valor do pKa obtido para o ácido

benzóico foi de 4,229 e para o ácido acético, de 5,114.

Através destes estudos verificamos que a diminuição da concentração dos três constituintes das soluções tituladas tornou inviável a determinação de ácidos fracos com valores de constantes de dissociação muito próximas.

Assim, ácidos fracos, com diferença nos valores de pK_a de 0,5 podem ser determinados com o auxílio deste método linear, desde que estejam em concentrações superiores a 10^{-2} mol/l.

5.3.1.2 Titulação da mistura dos ácidos clorídrico, fórmico e acético

Diante dos resultados pouco satisfatórios obtidos anteriormente para soluções mais diluídas, resolvemos realizar um estudo semelhante ao anterior, onde escolhemos uma mistura de ácidos cuja diferença entre os pK_a dos ácidos fracos tenha um valor próximo de 1.

Assim, para este estudo foi escolhida a mistura dos ácidos clorídrico, fórmico e acético. Segundo Smith e Martell⁸³ o ácido fórmico apresenta um valor de pK_a de $3,55 \pm 0,01$.

A tabela LVI mostra os valores das concentrações dos ácidos clorídrico, fórmico e acético, em três soluções diferentes.

As tabelas LVII, LIX e LXI mostram os dados obtidos para as curvas de titulação das duas misturas citadas acima.

As tabelas LVIII, LX e LXII mostram a aplicação do método linear estudado aos dados das tabelas LVII, LIX e LXI. Nestas

tabelas as colunas FHAo, FHA1 e FHA2 são as funções de Gran modificadas obtidas pela aplicação do método linear aos dados da curva de titulação.

Tabela LVI - Valores das concentrações dos ácidos clorídrico, fórmico e acético nas três soluções onde foram aplicados o método linear estudado.

ACIDO	SOLUÇÃO I conc(mol/l)	SOLUÇÃO II conc(mol/l)	SOLUÇÃO III conc(mol/l)
Clorídrico	$1,076 \times 10^{-2}$	$1,076 \times 10^{-3}$	$2,159 \times 10^{-4}$
Fórmico	$9,937 \times 10^{-3}$	$9,937 \times 10^{-4}$	$1,994 \times 10^{-4}$
Acético	$9,864 \times 10^{-3}$	$9,864 \times 10^{-4}$	$1,980 \times 10^{-4}$

As figuras 25, 26 e 27 mostram os gráficos obtidos pela aplicação do método linear aos dados das tabelas LVII, LIX e LXI. A curva de titulação nestas figuras, marcada por (A), foi obtida graficando-se pH em função do volume de titulante adicionado.

As retas marcadas por FHAo, FHA1 e FHA2, foram obtidas graficando-se as funções de Gran modificadas para os ácidos clorídrico, fórmico e acético, em função do volume de titulante adicionado. Estas retas fornecem os volumes de equivalência para os três ácidos pela sua interseção com o eixo das abscissas.

Tabela LVII - Dados obtidos para a titulação de 20,07 ml de uma solução contendo os ácidos clorídrico, fórmico e acético, com NaOH 0,1308 mol/l.

Conc. do ácido clorídrico = $1,076 \times 10^{-2}$ mol/l

Conc. do ácido fórmico = $9,937 \times 10^{-3}$ mol/l

Conc. do ácido acético = $9,864 \times 10^{-3}$ mol/l.

Volume (ml)	E (mV)	pH	Volume (ml)	E (mV)	pH	Volume (ml)	E (mV)	pH
0,000	491,3	1,927	1,300	458,4	2,483	2,600	393,1	3,587
0,050	490,6	1,939	1,350	456,3	2,518	2,650	390,8	3,626
0,100	489,7	1,954	1,400	454,1	2,556	2,700	388,5	3,664
0,150	488,9	1,968	1,450	451,8	2,595	2,750	386,2	3,703
0,200	488,0	1,983	1,500	449,4	2,635	2,800	384,0	3,741
0,250	487,2	1,996	1,550	446,9	2,677	2,850	381,7	3,779
0,300	486,2	2,013	1,600	444,3	2,721	2,900	379,4	3,818
0,350	485,3	2,028	1,650	441,7	2,765	2,950	377,2	3,855
0,400	484,3	2,045	1,710	438,5	2,819	3,000	374,9	3,894
0,450	483,3	2,062	1,751	436,2	2,858	3,050	372,6	3,933
0,500	482,2	2,081	1,800	433,5	2,904	3,100	370,4	3,970
0,550	481,2	2,098	1,850	430,8	2,949	3,150	368,1	4,009
0,600	480,1	2,116	1,900	428,0	2,997	3,200	365,8	4,048
0,650	478,9	2,137	1,950	425,3	3,042	3,250	363,6	4,085
0,700	477,6	2,159	2,000	422,6	3,088	3,300	361,3	4,124
0,750	476,4	2,179	2,050	420,0	3,132	3,350	358,9	4,165
0,800	475,1	2,201	2,100	417,3	3,178	3,400	356,7	4,202
0,850	473,7	2,224	2,150	414,8	3,220	3,450	354,3	4,243
0,900	472,3	2,248	2,200	412,2	3,264	3,500	352,0	4,281
0,950	470,9	2,272	2,250	409,7	3,306	3,550	349,6	4,322
1,000	469,3	2,299	2,300	407,3	3,347	3,600	347,3	4,361
1,050	467,7	2,326	2,350	404,8	3,389	3,650	344,8	4,403
1,100	466,0	2,355	2,400	402,5	3,428	3,700	342,4	4,444
1,150	464,2	2,385	2,450	400,1	3,468	3,750	340,0	4,484
1,200	462,4	2,415	2,500	397,7	3,509	3,800	337,5	4,527
1,250	460,5	2,447	2,550	395,4	3,548	3,850	334,9	4,570

3,900	332,3	4,614	4,450	292,0	5,296	5,100	-48,4	11,053
3,950	329,5	4,662	4,500	285,4	5,407	5,200	-54,1	11,150
4,000	326,7	4,709	4,550	277,1	5,548	5,300	-58,6	11,227
4,050	323,8	4,758	4,600	265,8	5,739	5,400	-62,5	11,294
4,100	320,9	4,807	4,650	247,1	6,055	5,500	-65,8	11,350
4,150	317,6	4,863	4,700	146,1	7,762	5,600	-68,2	11,391
4,200	314,2	4,920	4,750	7,1	10,112	5,700	-70,8	11,436
4,250	310,6	4,981	4,800	-12,5	10,444	5,800	-73,1	11,476
4,300	306,6	5,049	4,850	-23,3	10,627	5,900	-75,2	11,512
4,350	302,3	5,122	4,900	-30,2	10,744	6,000	-77,1	11,545
4,400	297,5	5,203	5,000	-40,9	10,925			

Tabela LVIII - Aplicação do método linear aos dados da curva de titulação da tabela LVII.

PARA O HCl

Volume	pH	FG Refinada	FG Ajustada	Erro(%)
0,650	2,137	$1,427 \times 10^{-1}$	$1,421 \times 10^{-1}$	0,4331
0,700	2,159	$1,352 \times 10^{-1}$	$1,352 \times 10^{-1}$	-0,0194
0,750	2,179	$1,285 \times 10^{-1}$	$1,283 \times 10^{-1}$	0,1691
0,800	2,201	$1,215 \times 10^{-1}$	$1,214 \times 10^{-1}$	0,1337
0,850	2,224	$1,143 \times 10^{-1}$	$1,145 \times 10^{-1}$	-0,1183
0,900	2,248	$1,074 \times 10^{-1}$	$1,076 \times 10^{-1}$	-0,1110
0,950	2,272	$1,008 \times 10^{-1}$	$1,007 \times 10^{-1}$	0,1851
1,000	2,299	$9,361 \times 10^{-2}$	$9,376 \times 10^{-2}$	-0,1609
1,050	2,326	$8,670 \times 10^{-2}$	$8,685 \times 10^{-2}$	-0,1718
1,100	2,355	$7,970 \times 10^{-2}$	$7,995 \times 10^{-2}$	-0,3138
1,150	2,385	$7,263 \times 10^{-2}$	$7,304 \times 10^{-2}$	-0,5683
1,200	2,415	$6,590 \times 10^{-2}$	$6,614 \times 10^{-2}$	-0,3610
1,250	2,447	$5,912 \times 10^{-2}$	$5,923 \times 10^{-2}$	-0,1842
1,300	2,483	$5,198 \times 10^{-2}$	$5,233 \times 10^{-2}$	-0,6570
1,350	2,518	$4,519 \times 10^{-2}$	$4,542 \times 10^{-2}$	-0,5097
1,400	2,556	$3,840 \times 10^{-2}$	$3,852 \times 10^{-2}$	-0,3154

1,450	2,595	$3,161 \times 10^{-2}$	$3,161 \times 10^{-2}$	-0,0233
1,500	2,635	$2,481 \times 10^{-2}$	$2,471 \times 10^{-2}$	0,4248
1,550	2,677	$1,801 \times 10^{-2}$	$1,781 \times 10^{-2}$	1,1391
1,600	2,721	$1,117 \times 10^{-2}$	$1,090 \times 10^{-2}$	2,4922
1,650	2,765	$4,534 \times 10^{-3}$	$3,996 \times 10^{-3}$	13,4834
V_{HCl} (mol/L)	C_{HCl} (mol/L)	Erro(%)	R	Incl. F_{HCl}
1,6789	$1,0939 \times 10^{-2}$	1,6912	-0,999980	0,138095

PARA HA1

Volume	pH	FG Refinada	FG Ajustada	Erro(%)
2,550	3,548	$1,924 \times 10^{-4}$	$1,924 \times 10^{-4}$	0,0212
2,600	3,587	$1,775 \times 10^{-4}$	$1,773 \times 10^{-4}$	0,0944
2,650	3,626	$1,624 \times 10^{-4}$	$1,623 \times 10^{-4}$	0,0747
2,700	3,664	$1,472 \times 10^{-4}$	$1,473 \times 10^{-4}$	-0,0420
2,750	3,703	$1,319 \times 10^{-4}$	$1,323 \times 10^{-4}$	-0,2519
2,800	3,741	$1,177 \times 10^{-4}$	$1,172 \times 10^{-4}$	0,3465
2,850	3,779	$1,023 \times 10^{-4}$	$1,022 \times 10^{-4}$	0,0271
2,900	3,818	$8,684 \times 10^{-5}$	$8,720 \times 10^{-5}$	-0,4127
2,950	3,855	$7,242 \times 10^{-5}$	$7,218 \times 10^{-5}$	0,3313
3,000	3,894	$5,702 \times 10^{-5}$	$5,716 \times 10^{-5}$	-0,2370
3,050	3,933	$4,167 \times 10^{-5}$	$4,214 \times 10^{-5}$	-1,1070
3,100	3,970	$2,726 \times 10^{-5}$	$2,712 \times 10^{-5}$	0,5174
3,150	4,009	$1,197 \times 10^{-5}$	$1,209 \times 10^{-5}$	-1,0062
3,200	4,048	$-3,255 \times 10^{-6}$	$-2,929 \times 10^{-6}$	11,1221
3,250	4,085	$-1,758 \times 10^{-5}$	$-1,795 \times 10^{-5}$	-2,0944
3,300	4,124	$-3,269 \times 10^{-5}$	$-3,297 \times 10^{-5}$	-0,8683
V_{HA1} (mol/L)	C_{HA1} (mol/L)	Erro(%)	pKa	R
1,5113	$9,8468 \times 10^{-3}$	-0,8974	3,5222	-0,999993

PARA HA2

Volume	pH	FG Refinada	FG Ajustada	Erro(%)
3,900	4,614	$2,357 \times 10^{-5}$	$2,350 \times 10^{-5}$	0,2906
3,950	4,662	$2,200 \times 10^{-5}$	$2,202 \times 10^{-5}$	-0,1115
4,000	4,709	$2,052 \times 10^{-5}$	$2,055 \times 10^{-5}$	-0,1281
4,050	4,758	$1,905 \times 10^{-5}$	$1,908 \times 10^{-5}$	-0,1181
4,100	4,807	$1,768 \times 10^{-5}$	$1,760 \times 10^{-5}$	0,4238
4,150	4,863	$1,612 \times 10^{-5}$	$1,613 \times 10^{-5}$	-0,0400
4,200	4,920	$1,463 \times 10^{-5}$	$1,465 \times 10^{-5}$	-0,1248
4,250	4,981	$1,317 \times 10^{-5}$	$1,318 \times 10^{-5}$	-0,0510
4,300	5,049	$1,166 \times 10^{-5}$	$1,170 \times 10^{-5}$	-0,3724
4,350	5,122	$1,019 \times 10^{-5}$	$1,023 \times 10^{-5}$	-0,3360
4,400	5,203	$8,733 \times 10^{-6}$	$8,753 \times 10^{-6}$	-0,2227
4,450	5,296	$7,276 \times 10^{-6}$	$7,278 \times 10^{-6}$	-0,0353
4,500	5,407	$5,803 \times 10^{-6}$	$5,804 \times 10^{-6}$	-0,0160
4,550	5,548	$4,328 \times 10^{-6}$	$4,329 \times 10^{-6}$	-0,0143
4,600	5,739	$2,781 \times 10^{-6}$	$2,854 \times 10^{-6}$	0,5779
4,650	6,055	$1,427 \times 10^{-6}$	$1,380 \times 10^{-6}$	3,3999
$V_{HA2}^{(mol/L)}$	$C_{HA2}^{(mol/L)}$	Erro(%)	pKa	R
1,5065	$9,8156 \times 10^{-3}$	-0,4897	4,5303	-0,999987

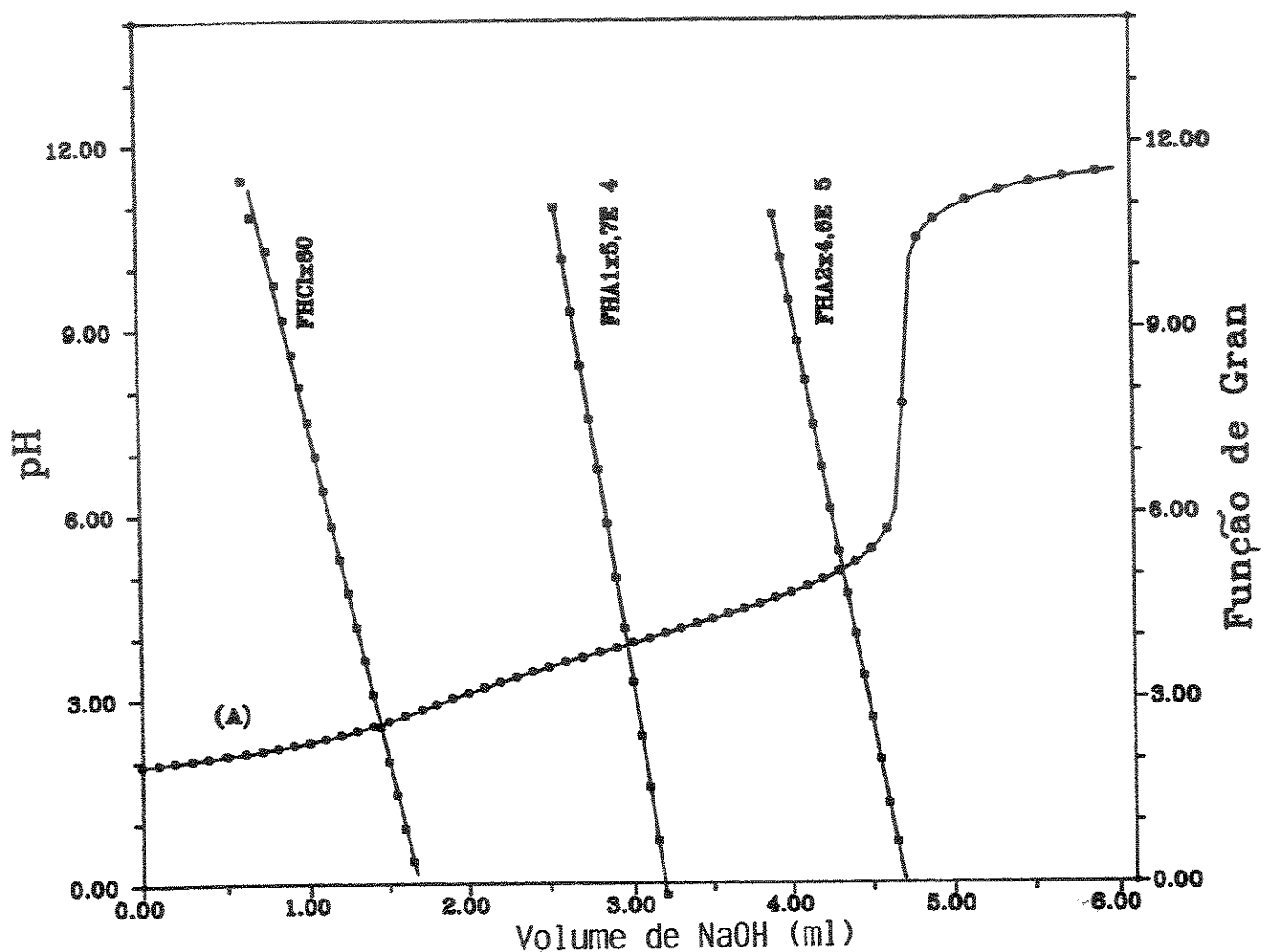


Figura 25 - Grafico obtido para a curva de titulação da mistu dos ácidos clorídrico, fórmico e acético. A curva titulação (A) é obtida graficando-se os valores d volume e pH da tabela LVII. As curvas FHA0, FHA1 e FHA2 são obtidas graficand se as Funções de Gran modificadas para os áci clorídrico, fórmico e acético obtidas pelo método linear.

Tabela LIX - Dados obtidos para a titulação de 20,07 ml de uma solução contendo os ácidos clorídrico, fórmico e acético, com NaOH 0,1308 mol/l.

Conc. do ácido clorídrico = $1,076 \times 10^{-3}$ mol/l

Conc. do ácido fórmico = $9,937 \times 10^{-4}$ mol/l

Conc. do ácido acético = $9,864 \times 10^{-4}$ mol/l.

Volume (ml)	E (mV)	pH	Volume (ml)	E (mV)	pH	Volume (ml)	E (mV)	pH
0,0000	437,5	2,872	0,1300	417,8	3,205	0,2600	385,1	3,758
0,0050	436,9	2,883	0,1350	416,9	3,221	0,2650	383,5	3,785
0,0100	436,3	2,893	0,1400	415,9	3,238	0,2700	381,9	3,812
0,0150	435,6	2,905	0,1450	414,8	3,256	0,2750	380,2	3,841
0,0200	435,1	2,913	0,1500	413,8	3,273	0,2800	378,6	3,868
0,0250	434,4	2,925	0,1550	412,8	3,290	0,2850	376,9	3,897
0,0300	433,8	2,935	0,1600	411,7	3,308	0,2900	375,2	3,925
0,0350	433,1	2,947	0,1650	410,6	3,327	0,3000	371,7	3,985
0,0400	432,4	2,959	0,1700	409,5	3,346	0,3050	369,9	4,015
0,0450	431,8	2,969	0,1750	408,3	3,366	0,3100	368,0	4,047
0,0500	431,0	2,982	0,1800	407,2	3,385	0,3150	366,2	4,078
0,0550	430,3	2,994	0,1850	406,0	3,405	0,3200	364,4	4,108
0,0600	429,6	3,006	0,1900	404,8	3,425	0,3250	362,5	4,140
0,0650	428,9	3,018	0,1950	403,5	3,447	0,3300	360,6	4,172
0,0700	428,1	3,031	0,2000	402,2	3,469	0,3350	358,7	4,204
0,0750	427,4	3,043	0,2050	400,9	3,491	0,3400	356,7	4,238
0,0800	426,6	3,057	0,2100	399,0	3,523	0,3450	354,7	4,272
0,0850	425,8	3,070	0,2150	398,2	3,537	0,3500	352,6	4,307
0,0901	425,0	3,084	0,2200	396,9	3,559	0,3550	350,5	4,343
0,0950	424,2	3,097	0,2250	395,5	3,582	0,3600	348,5	4,377
0,1000	423,3	3,112	0,2300	394,1	3,606	0,3650	346,4	4,108
0,1050	422,4	3,128	0,2350	392,7	3,630	0,3700	344,2	4,449
0,1100	421,6	3,141	0,2400	391,2	3,655	0,3750	342,0	4,487
0,1150	420,7	3,156	0,2450	389,7	3,680	0,3800	339,8	4,524
0,1200	419,8	3,172	0,2500	388,2	3,706	0,3850	337,4	4,564
0,1250	418,8	3,188	0,2550	386,7	3,731	0,3900	335,1	4,603

0,3950	332,7	4,644	0,4450	301,1	5,178	0,4950	36,4	9,652
0,4000	330,2	4,686	0,4500	296,4	5,257	0,5000	27,6	9,801
0,4050	327,7	4,728	0,4550	290,7	5,354	0,5100	15,7	10,002
0,4100	325,0	4,774	0,4600	284,1	5,465	0,5200	7,5	10,141
0,4150	322,2	4,821	0,4650	275,7	5,607	0,5300	1,3	10,246
0,4200	319,3	4,870	0,4701	264,1	5,803	0,5400	-3,7	10,330
0,4250	316,1	4,924	0,4750	244,4	6,136	0,5500	-7,9	10,402
0,4300	312,8	4,980	0,4800	166,0	7,462	0,5600	-11,5	10,462
0,4350	309,2	5,041	0,4850	71,3	9,062	0,5700	-14,6	10,515
0,4400	305,4	5,105	0,4901	49,2	9,436			

Tabela LX - Aplicação do método linear aos dados da curva de titulação da tabela LIX.

PARA O HCl

Volume	pH	FG Refinada	FG Ajustada	Erro(%)
0,0000	2,872	$2,309 \times 10^{-2}$	$2,303 \times 10^{-2}$	0,2638
0,0050	2,883	$2,240 \times 10^{-2}$	$2,236 \times 10^{-2}$	0,1754
0,0100	2,893	$2,172 \times 10^{-2}$	$2,169 \times 10^{-2}$	0,1407
0,0150	2,905	$2,095 \times 10^{-2}$	$2,102 \times 10^{-2}$	-0,3673
0,0200	2,913	$2,040 \times 10^{-2}$	$2,035 \times 10^{-2}$	0,2432
0,0250	2,925	$1,966 \times 10^{-2}$	$1,969 \times 10^{-2}$	-0,1504
0,0300	2,935	$1,903 \times 10^{-2}$	$1,902 \times 10^{-2}$	0,0609
0,0350	2,947	$1,831 \times 10^{-2}$	$1,835 \times 10^{-2}$	-0,2117
0,0400	2,959	$1,760 \times 10^{-2}$	$1,768 \times 10^{-2}$	-0,4212
0,0450	2,969	$1,692 \times 10^{-2}$	$1,701 \times 10^{-2}$	-0,5585
0,0500	2,982	$1,623 \times 10^{-2}$	$1,634 \times 10^{-2}$	-0,6343
0,0550	2,994	$1,557 \times 10^{-2}$	$1,567 \times 10^{-2}$	-0,6224
0,0600	3,006	$1,492 \times 10^{-2}$	$1,500 \times 10^{-2}$	-0,5224
0,0650	3,018	$1,428 \times 10^{-2}$	$1,433 \times 10^{-2}$	-0,3245
0,0700	3,031	$1,357 \times 10^{-2}$	$1,366 \times 10^{-2}$	-0,6693
0,0750	3,043	$1,296 \times 10^{-2}$	$1,299 \times 10^{-2}$	-0,2637
0,0800	3,057	$1,227 \times 10^{-2}$	$1,232 \times 10^{-2}$	-0,4108

0,0850	3,070	$1,160 \times 10^{-2}$	$1,165 \times 10^{-2}$	-0,4503
0,0900	3,084	$1,094 \times 10^{-2}$	$1,097 \times 10^{-2}$	-0,2454
0,0950	3,097	$1,030 \times 10^{-2}$	$1,031 \times 10^{-2}$	-0,1437
0,1000	3,112	$9,587 \times 10^{-3}$	$9,642 \times 10^{-3}$	-0,5728
0,1050	3,128	$8,893 \times 10^{-3}$	$8,973 \times 10^{-3}$	-0,8845
0,1100	3,141	$8,290 \times 10^{-3}$	$8,303 \times 10^{-3}$	-0,1598
0,1150	3,156	$7,624 \times 10^{-3}$	$7,634 \times 10^{-3}$	-0,1219
0,1200	3,172	$6,972 \times 10^{-3}$	$6,964 \times 10^{-3}$	0,1186
0,1250	3,188	$6,264 \times 10^{-3}$	$6,294 \times 10^{-3}$	-0,4883
0,1300	3,205	$5,571 \times 10^{-3}$	$5,625 \times 10^{-3}$	-0,9574
0,1350	3,221	$4,961 \times 10^{-3}$	$4,955 \times 10^{-3}$	0,1051
0,1400	3,238	$4,296 \times 10^{-3}$	$4,286 \times 10^{-3}$	0,2420
0,1450	3,256	$3,581 \times 10^{-3}$	$3,616 \times 10^{-3}$	-0,9715
0,1500	3,273	$2,945 \times 10^{-3}$	$2,947 \times 10^{-3}$	-0,0486
0,1550	3,290	$2,322 \times 10^{-3}$	$2,277 \times 10^{-3}$	1,9562
0,1600	3,308	$1,650 \times 10^{-3}$	$1,608 \times 10^{-3}$	2,6313
0,1650	3,327	$9,921 \times 10^{-4}$	$9,381 \times 10^{-4}$	5,7546
0,1700	3,346	$3,472 \times 10^{-4}$	$2,686 \times 10^{-4}$	29,2810
0,1750	3,366	$-3,417 \times 10^{-4}$	$-4,010 \times 10^{-4}$	-14,7895
V_{HCl} (mol/L)	C_{HCl} (mol/L)	Erro(%)	R	Incl. F_{HCl}
0,1720	$1,1207 \times 10^{-3}$	4,1543	-0,999957	0,133908

PARA HA1

Volume	pH	FG Refinada	FG Ajustada	Erro(%)
0,2250	3,528	$2,783 \times 10^{-5}$	$2,781 \times 10^{-5}$	0,0527
0,2300	3,606	$2,647 \times 10^{-5}$	$2,644 \times 10^{-5}$	0,0997
0,2350	3,630	$2,515 \times 10^{-5}$	$2,507 \times 10^{-5}$	0,3291
0,2400	3,655	$2,370 \times 10^{-5}$	$2,369 \times 10^{-5}$	0,0271
0,2450	3,680	$2,230 \times 10^{-5}$	$2,232 \times 10^{-5}$	-0,0951
0,2500	3,706	$2,093 \times 10^{-5}$	$2,094 \times 10^{-5}$	-0,0374
0,2550	3,731	$1,961 \times 10^{-5}$	$1,957 \times 10^{-5}$	0,2226
0,2600	3,758	$1,818 \times 10^{-5}$	$1,819 \times 10^{-5}$	-0,0890
0,2650	3,785	$1,678 \times 10^{-5}$	$1,682 \times 10^{-5}$	-0,2076
0,2700	3,812	$1,543 \times 10^{-5}$	$1,544 \times 10^{-5}$	-0,1212

0,2750	3,841	$1,397 \times 10^{-5}$	$1,407 \times 10^{-5}$	-0,6892
0,2800	3,868	$1,268 \times 10^{-5}$	$1,270 \times 10^{-5}$	-0,1261
0,2850	3,897	$1,129 \times 10^{-5}$	$1,132 \times 10^{-5}$	-0,2422
0,2900	3,925	$9,938 \times 10^{-6}$	$9,947 \times 10^{-6}$	-0,0903
0,2950	3,954	$8,610 \times 10^{-6}$	$8,573 \times 10^{-6}$	0,4362
0,3000	3,985	$7,199 \times 10^{-6}$	$7,198 \times 10^{-6}$	0,0167
0,3050	4,015	$5,818 \times 10^{-6}$	$5,824 \times 10^{-6}$	-0,1042
0,3100	4,047	$4,363 \times 10^{-6}$	$4,449 \times 10^{-6}$	-1,9377
0,3150	4,078	$3,034 \times 10^{-6}$	$3,075 \times 10^{-6}$	-1,3264
0,3200	4,108	$1,727 \times 10^{-6}$	$1,701 \times 10^{-6}$	1,5608
0,3250	4,140	$3,841 \times 10^{-7}$	$3,263 \times 10^{-7}$	6,6947
0,3300	4,172	$-1,008 \times 10^{-6}$	$-1,048 \times 10^{-6}$	-3,8396
0,3350	4,204	$-2,342 \times 10^{-6}$	$-2,422 \times 10^{-6}$	-3,3270
V_{HA1} (mol/L)	C_{HA1} (mol/L)	Erro(%)	pKa	R
0,1542	$1,0046 \times 10^{-3}$	1,0969	3,5609	-0,999987

PARA HA2

Volume	pH	FG Refinada	FG Ajustada	Erro(%)
0,3750	4,487	$2,879 \times 10^{-6}$	$2,875 \times 10^{-6}$	0,1356
0,3800	4,524	$2,748 \times 10^{-6}$	$2,738 \times 10^{-6}$	0,3403
0,3850	4,564	$2,597 \times 10^{-6}$	$2,601 \times 10^{-6}$	-0,1478
0,3900	4,603	$2,466 \times 10^{-6}$	$2,464 \times 10^{-6}$	0,0754
0,3950	4,644	$2,330 \times 10^{-6}$	$2,327 \times 10^{-6}$	0,1314
0,4000	4,686	$2,192 \times 10^{-6}$	$2,190 \times 10^{-6}$	0,0673
0,4050	4,728	$2,061 \times 10^{-6}$	$2,053 \times 10^{-6}$	0,3685
0,4100	4,774	$1,920 \times 10^{-6}$	$1,916 \times 10^{-6}$	0,2259
0,4150	4,821	$1,782 \times 10^{-6}$	$1,779 \times 10^{-6}$	0,1483
0,4200	4,870	$1,646 \times 10^{-6}$	$1,642 \times 10^{-6}$	0,2215
0,4250	4,924	$1,501 \times 10^{-6}$	$1,505 \times 10^{-6}$	-0,2723
0,4300	4,980	$1,363 \times 10^{-6}$	$1,368 \times 10^{-6}$	-0,3613
0,4350	5,041	$1,222 \times 10^{-6}$	$1,231 \times 10^{-6}$	-0,6834
0,4400	5,105	$1,087 \times 10^{-6}$	$1,094 \times 10^{-6}$	-0,5817
0,4450	5,178	$9,479 \times 10^{-7}$	$9,566 \times 10^{-7}$	-0,9170
0,4500	5,257	$8,131 \times 10^{-7}$	$8,196 \times 10^{-7}$	-0,7893

0,4550	5,354	$6,703 \times 10^{-7}$	$6,825 \times 10^{-7}$	-1,7863
0,4600	5,465	$5,334 \times 10^{-7}$	$5,455 \times 10^{-7}$	-2,2177
0,4650	5,607	$3,954 \times 10^{-7}$	$4,084 \times 10^{-7}$	-3,1791
0,4700	5,803	$2,588 \times 10^{-7}$	$2,686 \times 10^{-7}$	-3,6397
0,4750	6,136	$1,233 \times 10^{-7}$	$1,343 \times 10^{-7}$	-8,1667
0,4800	7,462	$3,899 \times 10^{-9}$	$-2,760 \times 10^{-9}$	41,2681
0,4850	9,062	$-8,335 \times 10^{-8}$	$-1,398 \times 10^{-7}$	40,3834
$V_{HA2} \text{ (mol/L)}$	$C_{HA2} \text{ (mol/L)}$	Erro(%)	pKa	R
0,1537	$1,0015 \times 10^{-3}$	1,5308	4,5621	-0,999884

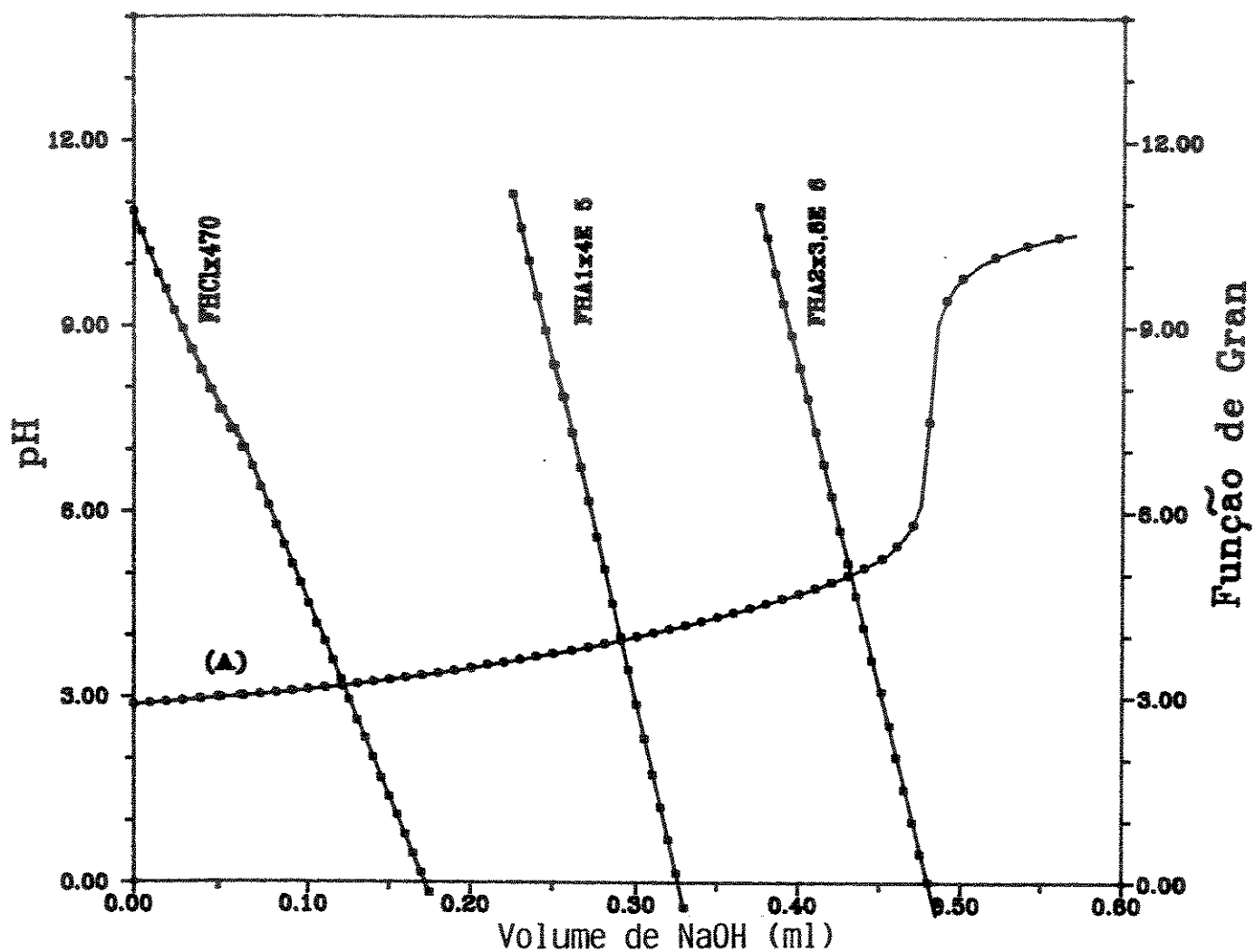


Figura 26 - Grafico obtido para a curva de titulação da mistura dos ácidos clorídrico, fórmico e acético. A curva de titulação (A) é obtida graficando-se os valores de volume e pH da tabela LIX.

As curvas FHA0, FHA1 e FHA2 são obtidas graficando-se as Funções de Gran modificadas para os ácidos clorídrico, fórmico e acético obtidas pelo método linear.

Tabela LXI - Dados obtidos para a titulação de 20,07 ml de uma solução contendo os ácidos clorídrico, fórmico e acético, com NaOH 0,1308 mol/l.

Conc. do ácido clorídrico = $2,160 \times 10^{-4}$ mol/l

Conc. do ácido fórmico = $1,994 \times 10^{-4}$ mol/l

Conc. do ácido acético = $1,980 \times 10^{-4}$ mol/l.

Volume (ml)	E (mV)	pH	Volume (ml)	E (mV)	pH	Volume (ml)	E (mV)	pH
0,0000	394,7	3,497	0,0260	380,8	3,732	0,0520	358,9	4,103
0,0010	394,1	3,508	0,0270	380,2	3,743	0,0530	357,8	4,121
0,0020	393,7	3,514	0,0280	379,5	3,754	0,0540	356,7	4,140
0,0030	393,2	3,523	0,0290	378,8	3,766	0,0550	355,5	4,160
0,0040	392,8	3,530	0,0300	378,1	3,778	0,0560	354,3	4,180
0,0050	392,3	3,538	0,0310	377,4	3,790	0,0570	353,1	4,201
0,0060	391,8	3,546	0,0320	376,7	3,802	0,0580	351,9	4,221
0,0070	391,4	3,553	0,0330	376,0	3,814	0,0590	350,6	4,243
0,0080	390,9	3,562	0,0340	375,2	3,827	0,0600	349,3	4,265
0,0090	390,4	3,570	0,0350	374,4	3,841	0,0610	348,0	4,287
0,0100	389,9	3,579	0,0360	373,7	3,852	0,0620	346,6	4,311
0,0110	389,4	3,587	0,0370	372,9	3,866	0,0630	345,3	4,332
0,0120	388,9	3,596	0,0380	372,1	3,879	0,0640	343,7	4,360
0,0130	388,4	3,604	0,0390	371,3	3,893	0,0650	342,3	4,383
0,0140	387,8	3,614	0,0400	370,5	3,907	0,0660	340,7	4,410
0,0150	387,3	3,623	0,0410	369,6	3,922	0,0670	339,3	4,434
0,0160	386,8	3,631	0,0420	368,7	3,937	0,0680	337,8	4,459
0,0170	386,2	3,641	0,0430	367,9	3,950	0,0690	336,1	4,488
0,0180	385,6	3,651	0,0440	366,9	3,967	0,0700	334,5	4,515
0,0190	385,1	3,660	0,0450	366,0	3,983	0,0710	332,9	4,542
0,0200	384,5	3,670	0,0460	365,1	3,998	0,0720	331,1	4,573
0,0210	383,9	3,680	0,0470	364,1	4,015	0,0730	329,3	4,603
0,0220	383,3	3,690	0,0480	363,1	4,032	0,0740	327,4	4,635
0,0230	382,7	3,700	0,0490	362,1	4,049	0,0750	325,5	4,667
0,0240	382,1	3,710	0,0500	361,0	4,067	0,0760	323,5	4,701
0,0250	381,4	3,722	0,0510	360,0	4,084	0,0770	321,5	4,735

0,0780	319,4	4,770	0,0890	285,0	5,352	0,1000	61,7	9,126
0,0790	317,2	4,807	0,0900	279,6	5,443	0,1050	39,7	9,498
0,0800	315,0	4,845	0,0910	272,9	5,556	0,1100	27,6	9,703
0,0810	312,5	4,887	0,0920	263,4	5,717	0,1150	19,2	9,845
0,0820	309,9	4,931	0,0930	252,0	5,910	0,1200	12,9	9,951
0,0830	307,2	4,977	0,0940	233,2	6,227	0,1250	7,9	10,036
0,0841	304,3	5,026	0,0950	165,2	7,377	0,1300	3,6	10,109
0,0850	301,0	5,081	0,0960	112,3	8,271	0,1400	-3,3	10,225
0,0860	297,7	5,137	0,0970	90,8	8,634	0,1500	-8,7	10,316
0,0870	294,0	5,200	0,0980	77,2	8,864	0,1600	-13,2	10,393
0,0880	289,9	5,269	0,0990	68,7	9,008	0,1700	-17,0	10,457

Tabela LXII - Aplicação do método linear aos dados
da curva de titulação da tabela LXI.

PARA O HCl

Volume	pH	FG Refinada	FG Ajustada	Erro(%)
0,0190	3,660	$1,478 \times 10^{-3}$	$1,476 \times 10^{-3}$	0,1268
0,0200	3,670	$1,342 \times 10^{-3}$	$1,344 \times 10^{-3}$	-0,1213
0,0210	3,680	$1,210 \times 10^{-3}$	$1,212 \times 10^{-3}$	-0,2373
0,0220	3,690	$1,079 \times 10^{-3}$	$1,081 \times 10^{-3}$	-0,1768
0,0230	3,700	$9,503 \times 10^{-4}$	$9,492 \times 10^{-4}$	0,1149
0,0240	3,710	$8,239 \times 10^{-4}$	$8,176 \times 10^{-4}$	0,7747
0,0250	3,722	$6,791 \times 10^{-4}$	$6,860 \times 10^{-4}$	-1,0068
0,0260	3,732	$5,571 \times 10^{-4}$	$5,544 \times 10^{-4}$	0,4980
0,0270	3,744	$4,172 \times 10^{-4}$	$4,228 \times 10^{-4}$	-1,3146
0,0280	3,754	$2,995 \times 10^{-4}$	$2,911 \times 10^{-4}$	2,8611
0,0290	3,766	$1,645 \times 10^{-4}$	$1,595 \times 10^{-4}$	3,0957
0,0300	3,778	$3,198 \times 10^{-5}$	$2,793 \times 10^{-5}$	14,4871
0,0310	3,792	$-1,165 \times 10^{-4}$	$-1,037 \times 10^{-4}$	-12,3708
0,0321	3,803	$-2,440 \times 10^{-4}$	$-2,484 \times 10^{-4}$	1,8052
0,0330	3,815	$-3,690 \times 10^{-4}$	$-3,669 \times 10^{-4}$	-0,5842

V_{HCl} (mol/L)	C_{HCl} (mol/L)	Erro(%)	R	Incl. F_{HCl}
0,0302	$1,9685 \times 10^{-4}$	-8,8657	-0,999954	0,13161

PARA HA1

Volume	pH	FG Refinada	FG Ajustada	Erro(%)
0,0470	4,016	$4,894 \times 10^{-6}$	$4,892 \times 10^{-6}$	0,0370
0,0480	4,032	$4,639 \times 10^{-6}$	$4,601 \times 10^{-6}$	0,8292
0,0490	4,050	$4,317 \times 10^{-6}$	$4,310 \times 10^{-6}$	0,1498
0,0500	4,069	$4,005 \times 10^{-6}$	$4,020 \times 10^{-6}$	-0,3786
0,0510	4,087	$3,702 \times 10^{-6}$	$3,729 \times 10^{-6}$	-0,7275
0,0520	4,106	$3,408 \times 10^{-6}$	$3,438 \times 10^{-6}$	-0,8761
0,0530	4,125	$3,123 \times 10^{-6}$	$3,148 \times 10^{-6}$	-0,7935
0,0540	4,141	$2,877 \times 10^{-6}$	$2,857 \times 10^{-6}$	0,6883
0,0550	4,162	$2,575 \times 10^{-6}$	$2,567 \times 10^{-6}$	0,3287
0,0560	4,182	$2,282 \times 10^{-6}$	$2,276 \times 10^{-6}$	0,2697
0,0570	4,202	$1,997 \times 10^{-6}$	$1,985 \times 10^{-6}$	0,6053
0,0580	4,224	$1,692 \times 10^{-6}$	$1,695 \times 10^{-6}$	-0,1397
0,0590	4,245	$1,423 \times 10^{-6}$	$1,404 \times 10^{-6}$	1,3633
0,0600	4,267	$1,134 \times 10^{-6}$	$1,113 \times 10^{-6}$	1,8928
0,0610	4,292	$8,032 \times 10^{-7}$	$8,226 \times 10^{-7}$	-2,3625
0,0620	4,316	$5,068 \times 10^{-7}$	$5,320 \times 10^{-7}$	-4,7439
0,0630	4,338	$2,423 \times 10^{-7}$	$2,414 \times 10^{-7}$	0,3995
0,0640	4,361	$-3,868 \times 10^{-8}$	$-4,930 \times 10^{-8}$	-21,5413
V_{HA1} (mol/L)	C_{HA1} (mol/L)	Erro(%)	pKa	R
0,03362	$2,1904 \times 10^{-4}$	9,8495	3,5366	-0,999920

PARA HA2

Volume	pH	FG Refinada	FG Ajustada	Erro(%)
0,0770	4,745	$4,410 \times 10^{-7}$	$4,394 \times 10^{-7}$	0,3773
0,0780	4,780	$4,172 \times 10^{-7}$	$4,142 \times 10^{-7}$	0,7133
0,0790	4,819	$3,913 \times 10^{-7}$	$3,891 \times 10^{-7}$	0,5605

0,0800	4,860	$3,655 \times 10^{-7}$	$3,640 \times 10^{-7}$	0,4311
0,0810	4,902	$3,401 \times 10^{-7}$	$3,388 \times 10^{-7}$	0,3907
0,0820	4,949	$3,126 \times 10^{-7}$	$3,137 \times 10^{-7}$	-0,3434
0,0830	4,995	$2,887 \times 10^{-7}$	$2,885 \times 10^{-7}$	0,0458
0,0840	5,048	$2,622 \times 10^{-7}$	$2,634 \times 10^{-7}$	-0,4490
0,0850	5,102	$2,373 \times 10^{-7}$	$2,383 \times 10^{-7}$	-0,3965
0,0860	5,164	$2,105 \times 10^{-7}$	$2,131 \times 10^{-7}$	-1,2353
0,0870	5,227	$1,868 \times 10^{-7}$	$1,880 \times 10^{-7}$	-0,6292
0,0880	5,304	$1,599 \times 10^{-7}$	$1,629 \times 10^{-7}$	-1,8073
0,0890	5,389	$1,348 \times 10^{-7}$	$1,377 \times 10^{-7}$	-2,1216
0,0900	5,495	$1,079 \times 10^{-7}$	$1,126 \times 10^{-7}$	-4,1152
0,0910	5,615	$8,381 \times 10^{-8}$	$8,744 \times 10^{-8}$	-4,1418
0,0920	5,781	$5,855 \times 10^{-8}$	$6,230 \times 10^{-8}$	-6,0213
0,0930	6,014	$3,497 \times 10^{-8}$	$3,716 \times 10^{-8}$	-5,8841
0,0940	6,405	$1,444 \times 10^{-8}$	$1,202 \times 10^{-8}$	20,1057
0,0950	7,157	$1,724 \times 10^{-9}$	$-1,312 \times 10^{-8}$	113,1423
$V_{HA2} \text{ (mol/L)}$	$C_{HA2} \text{ (mol/L)}$	Erro(%)	pKa	R
0,03065	$1,9969 \times 10^{-4}$	-0,8613	4,5997	-0,999544

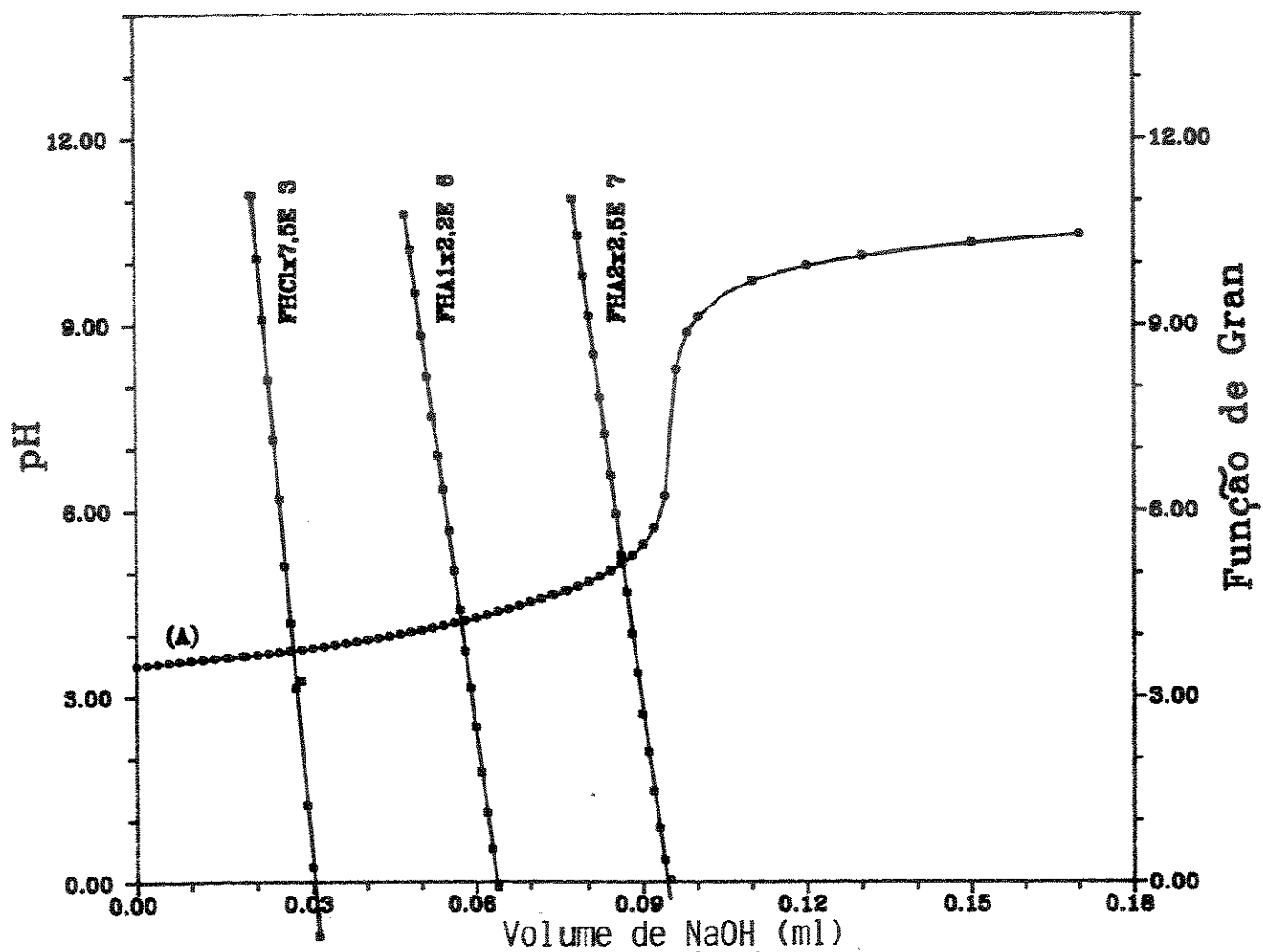


Figura 27 - Grafico obtido para a curva de titulação da mistura dos ácidos clorídrico, fórmico e acético. A curva de titulação (A) é obtida graficando-se os valores de volume e pH da tabela LXI.

As curvas FHA0, FHA1 e FHA2 são obtidas graficando-se as Funções de Gran modificadas para os ácidos clorídrico, fórmico e acético obtidas pelo método linear.

A constante de dissociação dos ácidos fórmico e acético foram obtidas pela inclinação das retas FHA1 e FHA2.

As tabelas LXIII, LXIV e LXV mostram os resultados obtidos, em termos de concentração e constante de dissociação para a titulação das misturas mostradas na tabela LVI.

A aplicação do método linear para a solução I da tabela LVI apresentou bons resultados.

Tabela LXIII - Valores de concentração e pKa obtidos pela aplicação do método linear estudado aos dados da curva de titulação da solução I da tabela LVI.

SOLUÇÃO I					
	Ácido Contido (mol/l)	Ácido Encontrado (mol/l)	Erro Relativo	Desvio Padrão	pKa
HCl	$1,076 \times 10^{-2}$	$1,090 \times 10^{-2}$	1,30%	$1,3 \times 10^{-4}$	-
HA1	$9,937 \times 10^{-3}$	$9,861 \times 10^{-3}$	-0,76%	$1,7 \times 10^{-5}$	3,524
HA2	$9,864 \times 10^{-3}$	$9,820 \times 10^{-3}$	-0,45%	$5,1 \times 10^{-5}$	4,540

Tabela LXIV - Valores de concentração e pKa obtidos pela aplicação do método linear estudado aos dados da curva de titulação da solução II da tabela LVI.

SOLUÇÃO II					
	Ácido Contido (mol/l)	Ácido Encontrado (mol/l)	Erro Relativo	Desvio Padrão	pKa
HCl	$1,076 \times 10^{-3}$	$1,123 \times 10^{-3}$	4,37%	$6,1 \times 10^{-6}$	-
HA1	$9,937 \times 10^{-4}$	$9,995 \times 10^{-4}$	-0,58%	$6,5 \times 10^{-6}$	3,563
HA2	$9,864 \times 10^{-4}$	$1,003 \times 10^{-3}$	1,68%	$1,0 \times 10^{-5}$	4,558

Tabela LXV - Valores de concentração e pKa obtidos pela aplicação do método linear estudado aos dados da curva de titulação da solução II da tabela LVI.

SOLUÇÃO III					
	Ácido Contido (mol/l)	Ácido Encontrado (mol/l)	Erro Relativo (%)	Desvio Padrão	pKa
HCl	$2,159 \times 10^{-4}$	$1,678 \times 10^{-4}$	-22,37	$6,1 \times 10^{-6}$	-
HA1	$1,994 \times 10^{-4}$	$2,401 \times 10^{-4}$	20,4	$6,5 \times 10^{-6}$	3,563
HA2	$1,980 \times 10^{-4}$	$2,116 \times 10^{-4}$	6,91	$1,0 \times 10^{-5}$	4,558

O valor do erro relativo obtido para os ácidos clorídrico, fórmico e acético, em concentrações próximas a 10^{-2} mol/l foram 1,30%, -0,76% e 0,45% respectivamente.

Os valores de pKa obtidos para os dois ácidos fracos para a solução I da tabela LVI concordam com os valores dados por Smith e Martell⁸³. Para o ácido fórmico obtivemos um valor de 3,524, sendo que o citado na literatura é de $3,55 \pm 0,01$. Para o ácido acético o valor dado por Smith e Martell⁸³ é de 4,56 enquanto que o valor obtido por nós foi de 4,540.

Na solução II da tabela LVI os ácidos encontram-se em concentrações próximas a 10^{-3} mol/l. Os valores dos erros relativos obtidos para os ácidos clorídrico, fórmico e acético foram respectivamente 4,37%, -0,58% e 1,68%.

Os valores de pKa obtidos para os ácidos fórmico e acético foram respectivamente 3,563 e 4,558. Estes valores concordam com os valores dados por Smith e Martell⁸³, citado anteriormente.

Assim, diante dos resultados mostrados acima, o

método linear desenvolvido por Godinho e Aleixo⁴⁷ mostrou-se bastante eficiente na determinação de ácidos fracos com constantes de dissociações próximas.

A determinação de ácidos fracos cujas diferenças entre seus pKa seja da ordem de 0,5 estão limitados pela concentração, que não deve ser inferior a 10^{-2} mol/l.

6 Determinação da concentração e constante de dissociação de grupos ácidos de substâncias húmicas

6.1 Introdução:

O método linear desenvolvido por Godinho e Aleixo⁴⁶ foi aplicado à titulações potenciométricas de substâncias húmicas com o objetivo de se determinar a concentração e a constante de dissociação de grupos ácidos presentes nestas substâncias.

Substâncias húmicas apresentam propriedades ácido-base devido à presença de grupos ácidos, carboxílicos, fenólicos e amínicos, ligados em sua estrutura polimérica⁵⁹.

A caracterização das propriedades ácido-base destas substâncias, por titulação potenciométrica, leva em consideração que o comportamento ácido-base das mesmas, segue o mesmo comportamento de uma mistura de ácidos.

Inicialmente o método linear desenvolvido por Godinho e Aleixo⁴⁶ foi aplicado à titulações potenciométricas de ácido húmico comercial, marca Aldrich.

A seguir, realizou-se o estudo de três amostras de substâncias húmicas extraídas de solo da região Amazônica, fornecidas pelo Centro de Energia Nuclear na Agricultura. Estas amostras constituíam-se de ácido húmico, ácido fúlvico e da mistura de ambos. O método linear estudado foi aplicado à titulações potenciométricas destas três amostras.

6.2 Resultados e Discussão

6.2.1 Titulação de ácido húmico comercial:

A titulação do ácido húmico Aldrich seguiu o procedimento descrito no item 2.6.1.

A tabela LXVII mostra os dados obtidos para a titulação potenciométrica do ácido húmico Aldrich. Esta titulação foi realizada coletando-se o maior número de pontos possíveis, já que para a segmentação da curva de titulação, pelo método linear por nós estudado, um maior número de pontos possibilita uma melhor aplicação do método linear.

A tabela LXVIII mostra os resultados obtidos para a segmentação da curva de titulação da tabela LXVII pelo método linear.

A figura 28 mostra o gráfico obtido pela aplicação do método linear aos dados da tabela LXVII. Nesta figura, as retas de FHA1 à FHA6 são obtidas pela aplicação do método linear aos dados da curva de titulação, a qual corresponde à curva (A).

Uma das vantagens do método de linearização de curvas de titulação potenciométrica por nós usado é a possibilidade da análise gráfica dos resultados. Assim, na realização dos cálculos a escolha do número de grupos é feita de forma que os gráficos das funções de Gran modificadas, em função do volume de titulante adicionado, forneçam uma reta e não uma curva.

Tabela LXVII - Dados obtidos para atitulação de
29,07 ml de solução de ácido húmico
Aldrich 1,381% com NaOH 0,1231 mol/l.

Volume (ml)	E (mV)	pH	Volume (ml)	E (mV)	pH	Volume (ml)	E (mV)	pH
0,000	257,5	2,551	2,190	191,1	3,673	4,380	126,8	4,758
0,068	256,1	2,575	2,259	189,1	3,706	4,449	124,8	4,793
0,137	254,2	2,606	2,237	186,9	3,744	4,517	123,4	4,818
0,205	252,4	2,637	2,395	184,9	3,777	4,585	121,2	4,854
0,274	249,7	2,682	2,463	182,6	3,817	4,654	118,6	4,897
0,342	247,1	2,726	2,532	180,6	3,850	4,722	116,8	4,929
0,411	245,2	2,759	2,601	178,6	3,885	4,791	114,8	4,962
0,479	243,2	2,792	2,669	176,6	3,918	4,859	112,9	4,995
0,548	241,2	2,827	2,738	174,5	3,952	4,928	110,9	5,028
0,616	239,3	2,858	2,806	172,6	3,985	4,996	108,3	5,071
0,684	237,5	2,889	2,874	170,4	4,022	5,065	106,3	5,106
0,753	235,5	2,922	2,943	168,4	4,057	5,133	105,0	5,129
0,821	233,4	2,957	3,011	166,5	4,088	5,201	102,4	5,172
0,890	231,2	2,995	3,080	164,5	4,123	5,270	100,1	5,210
0,958	229,2	3,028	3,148	162,5	4,156	5,338	98,0	5,247
1,027	227,4	3,059	3,217	160,5	4,190	5,407	96,2	5,276
1,095	225,1	3,098	3,285	158,5	4,223	5,475	93,6	5,320
1,163	223,1	3,132	3,354	156,2	4,262	5,544	91,4	5,358
1,231	221,0	3,167	3,422	154,6	4,289	5,612	89,0	5,398
1,300	219,0	3,202	3,490	152,4	4,326	5,681	86,9	5,434
1,369	216,7	3,240	3,559	150,3	4,362	5,749	84,5	5,474
1,437	214,4	3,278	3,627	148,5	4,392	5,817	81,5	5,525
1,506	212,6	3,309	3,696	146,4	4,428	5,886	78,9	5,568
1,574	210,1	3,351	3,764	144,3	4,463	5,954	76,6	5,608
1,643	208,2	3,384	3,833	142,6	4,493	6,023	73,9	5,653
1,711	206,1	3,419	3,901	140,5	4,527	6,091	71,0	5,751
1,779	203,9	3,455	3,970	138,6	4,560	6,228	65,1	5,803
1,848	201,7	3,494	4,038	136,8	4,590	6,296	61,9	5,857
1,916	199,6	3,528	4,106	135,0	4,621	6,365	58,6	5,912
1,985	197,5	3,565	4,175	132,5	4,663	6,433	55,7	5,961
2,053	195,3	3,601	4,243	131,2	4,686	6,502	52,4	6,016
2,122	193,2	3,638	4,312	128,9	4,724	6,570	49,1	6,072

6,639	46,3	6,121	9,171	-83,3	8,231	11,703	-205,5	10,376
6,707	43,3	6,171	9,239	-87,0	8,373	11,772	-209,0	10,435
6,776	40,9	6,211	9,308	-88,5	8,399	11,840	-212,2	10,489
6,844	37,9	6,261	9,376	-93,9	8,489	11,909	-215,4	10,542
6,912	35,1	6,310	9,445	-97,6	8,552	11,977	-218,1	10,589
6,981	31,9	6,364	9,513	-101,2	8,613	12,054	-220,7	10,633
7,049	29,2	6,409	9,582	-104,3	8,666	12,114	-223,6	10,681
7,118	25,5	6,472	9,650	-107,1	8,713	12,182	-226,0	10,721
7,186	22,0	6,531	9,718	-110,1	8,764	12,251	-228,9	10,771
7,255	18,5	6,590	9,787	-113,4	8,819	12,319	-230,7	10,801
7,323	15,6	6,639	9,855	-116,3	8,868	12,388	-233,2	10,842
7,392	12,3	6,694	9,924	-119,7	8,925	12,456	-235,5	10,882
7,460	8,2	5,764	9,992	-121,9	8,964	12,525	-237,2	10,910
7,528	4,9	6,818	10,061	-124,9	9,014	12,593	-238,9	10,939
7,597	1,3	6,880	10,129	-128,2	9,070	12,661	-241,3	10,979
7,665	-2,3	6,941	10,198	-131,6	9,127	12,730	-242,3	10,996
7,734	-6,1	7,005	10,266	-134,7	9,179	12,798	-244,3	11,029
7,802	-8,4	7,045	10,334	-138,0	9,235	12,867	-245,8	11,055
7,871	-12,7	7,118	10,403	-141,2	9,290	12,935	-247,1	11,077
7,939	-16,4	7,181	10,471	-143,4	9,327	13,004	-248,8	11,105
8,007	-20,3	7,245	10,540	-146,7	9,382	13,072	-250,0	11,126
8,076	-23,7	7,304	10,608	-149,6	9,431	13,141	-251,6	11,152
8,144	-27,4	7,367	10,677	-152,7	9,483	13,209	-252,7	11,171
8,213	-31,7	7,438	10,745	-155,8	9,537	13,277	-254,2	11,197
8,281	-35,8	7,507	10,814	-159,2	9,594	13,346	-255,2	11,212
8,350	-39,3	7,566	10,882	-160,5	9,615	13,414	-256,3	11,231
8,418	-43,3	7,634	10,950	-165,9	9,707	13,483	-257,4	11,250
8,487	-47,5	7,705	11,019	-169,8	9,773	13,551	-258,4	11,268
8,555	-51,5	7,773	11,087	-174,1	9,846	13,620	-258,5	11,289
8,623	-55,0	7,832	11,156	-177,6	9,905	13,688	-259,1	11,278
8,692	-58,8	7,897	11,224	-181,7	9,973	13,756	-259,8	11,290
8,760	-62,3	7,957	11,293	-185,0	10,030	13,825	-260,5	11,302
8,829	-66,1	8,020	11,361	-187,3	10,069	13,893	-261,6	11,321
8,897	-67,8	8,050	11,430	-191,2	10,135	13,962	-262,5	11,335
8,966	-73,6	8,147	11,498	-195,2	10,202	14,030	-263,2	11,347
9,034	-77,1	8,206	11,566	-198,5	10,258	14,099	-264,3	11,366
9,103	-80,1	8,258	11,635	-202,0	10,318	14,167	-264,9	11,376

14,236	-265,4	11,385	14,578	-269,0	11,445	14,920	-272,0	11,494
14,304	-266,6	11,403	14,646	-269,8	11,457	14,988	-273,1	11,513
14,372	-267,1	11,412	14,715	-270,6	11,470	15,057	-273,4	11,517
14,441	-267,9	11,426	14,783	-271,1	11,479	15,125	-274,1	11,529
14,509	-268,5	11,436	14,852	-271,8	11,491	15,194	-274,6	11,537
						15,262	-275,2	11,547

Tabela LXVIII - Aplicação do método linear aos dados da curva de titulação da tabela LXVII.

PARA HCl

Volume	pH	FG Refinada	FG Ajustada	Erro(%)
0,000	2,551	$3,862 \times 10^{-2}$	$4,060 \times 10^{-2}$	-4,8876
0,068	2,575	$3,220 \times 10^{-2}$	$3,172 \times 10^{-2}$	1,5148
0,137	2,606	$2,408 \times 10^{-2}$	$2,283 \times 10^{-2}$	5,4649
0,205	2,637	$1,615 \times 10^{-2}$	$1,395 \times 10^{-2}$	15,7808
0,274	2,682	$4,918 \times 10^{-3}$	$5,063 \times 10^{-2}$	-2,8617
0,342	2,726	$5,623 \times 10^{-3}$	$3,823 \times 10^{-3}$	47,0848
V_{HCl} (mol/L)		C_{HCl} (mol/L)	R	INCL. FHCL
0,31275		$1,3271 \times 10^{-2}$	-0,99503	0,12983

PARA HA1

Volume	pH	FG Refinada	FG Ajustada	Erro(%)
1,506	3,309	$6,057 \times 10^{-4}$	$5,845 \times 10^{-4}$	3,6198
1,574	3,351	$5,641 \times 10^{-4}$	$5,567 \times 10^{-4}$	1,3342
1,643	3,384	$5,380 \times 10^{-4}$	$5,289 \times 10^{-4}$	1,7175
1,711	3,419	$5,089 \times 10^{-4}$	$5,011 \times 10^{-4}$	1,5533
1,779	3,455	$4,772 \times 10^{-4}$	$4,733 \times 10^{-4}$	0,8280
1,848	3,494	$4,434 \times 10^{-4}$	$4,455 \times 10^{-4}$	-0,4725
1,916	3,528	$4,149 \times 10^{-4}$	$4,177 \times 10^{-4}$	-0,6502
1,985	3,565	$3,844 \times 10^{-4}$	$3,898 \times 10^{-4}$	-1,4080

2,053	3,601	$3,542 \times 10^{-4}$	$3,620 \times 10^{-4}$	-2,1781
2,122	3,638	$3,243 \times 10^{-4}$	$3,342 \times 10^{-4}$	-2,9578
2,190	3,673	$2,970 \times 10^{-4}$	$3,064 \times 10^{-4}$	-3,0869
2,259	3,706	$2,718 \times 10^{-4}$	$2,786 \times 10^{-4}$	-2,4391
2,327	3,744	$2,408 \times 10^{-4}$	$2,508 \times 10^{-4}$	-3,9826
2,464	3,817	$1,836 \times 10^{-4}$	$1,952 \times 10^{-4}$	-5,8452
2,532	3,850	$1,592 \times 10^{-4}$	$1,674 \times 10^{-4}$	-4,8837
2,601	3,885	$1,329 \times 10^{-4}$	$1,396 \times 10^{-4}$	-4,7952
2,669	3,918	$1,083 \times 10^{-4}$	$1,118 \times 10^{-4}$	-3,0551
2,738	3,952	$8,208 \times 10^{-5}$	$8,395 \times 10^{-5}$	-2,2338
2,806	3,985	$5,749 \times 10^{-5}$	$5,615 \times 10^{-5}$	2,4008
2,874	4,022	$2,953 \times 10^{-5}$	$2,834 \times 10^{-5}$	4,2205
2,943	4,057	$3,174 \times 10^{-6}$	$5,285 \times 10^{-7}$	500,562
3,011	4,088	$-2,007 \times 10^{-5}$	$-2,728 \times 10^{-5}$	-26,422
3,080	4,123	$-4,870 \times 10^{-5}$	$-5,509 \times 10^{-5}$	-15,219
3,148	4,156	$-7,192 \times 10^{-5}$	$-8,290 \times 10^{-5}$	-13,2443
3,217	4,190	$-9,89 \times 10^{-5}$	$-1,107 \times 10^{-4}$	-10,6331
$V_{HA1} \text{ (ml)}$	$C_{HA1} \text{ (mol/l)}$	K_a	pK_a	R
2,6315	$1,1166 \times 10^{-2}$	$4,0632 \times 10^{-4}$	3,3911	-0,999207

PARA HA2

Volume	pH	FG Refinada	FG Ajustada	Erro(%)
4,380	4,758	$2,712 \times 10^{-5}$	$2,657 \times 10^{-5}$	2,0807
4,449	4,793	$2,582 \times 10^{-5}$	$2,550 \times 10^{-5}$	1,2492
4,517	4,818	$2,524 \times 10^{-5}$	$2,444 \times 10^{-5}$	3,2824
4,585	4,854	$2,385 \times 10^{-5}$	$2,337 \times 10^{-5}$	2,0338
4,654	4,897	$2,207 \times 10^{-5}$	$2,230 \times 10^{-5}$	-1,0406
4,722	4,929	$2,107 \times 10^{-5}$	$2,124 \times 10^{-5}$	-0,7708
4,791	4,962	$1,999 \times 10^{-5}$	$2,017 \times 10^{-5}$	-0,8864
4,859	4,995	$1,893 \times 10^{-5}$	$1,910 \times 10^{-5}$	-0,9108
4,928	5,028	$1,789 \times 10^{-5}$	$1,803 \times 10^{-5}$	-0,8186
4,996	5,071	$1,637 \times 10^{-5}$	$1,697 \times 10^{-5}$	-3,5428

5,065	5,106	$1,531 \times 10^{-5}$	$1,590 \times 10^{-5}$	-3,7163
5,133	5,129	$1,482 \times 10^{-5}$	$1,483 \times 10^{-5}$	-0,1194
5,201	5,172	$1,342 \times 10^{-5}$	$1,377 \times 10^{-5}$	-2,5079
5,270	5,210	$1,230 \times 10^{-5}$	$1,270 \times 10^{-5}$	-3,1597
5,338	5,247	$1,128 \times 10^{-5}$	$1,163 \times 10^{-5}$	-3,0549
5,407	5,276	$1,054 \times 10^{-5}$	$1,056 \times 10^{-5}$	-0,2328
5,475	5,320	$9,318 \times 10^{-6}$	$9,497 \times 10^{-6}$	-1,8850
5,544	5,358	$8,319 \times 10^{-6}$	$8,430 \times 10^{-6}$	-1,3172
5,612	5,398	$7,290 \times 10^{-6}$	$7,362 \times 10^{-6}$	-0,9797
5,681	5,434	$6,399 \times 10^{-6}$	$6,295 \times 10^{-6}$	1,6543
5,749	5,474	$5,422 \times 10^{-6}$	$5,228 \times 10^{-6}$	3,7155
5,817	5,525	$4,170 \times 10^{-6}$	$4,161 \times 10^{-6}$	0,2231
5,886	5,568	$3,151 \times 10^{-6}$	$3,094 \times 10^{-6}$	1,8537
5,954	5,608	$2,247 \times 10^{-6}$	$2,026 \times 10^{-6}$	10,8702
6,023	5,653	$1,221 \times 10^{-6}$	$9,592 \times 10^{-7}$	27,2481
6,091	5,702	$1,249 \times 10^{-7}$	$-1,080 \times 10^{-7}$	-215,6920
6,160	5,751	$-9,525 \times 10^{-7}$	$-1,175 \times 10^{-6}$	-18,9508
6,228	5,803	$-2,099 \times 10^{-6}$	$-2,242 \times 10^{-6}$	-6,3763
$V_{HA2}(ml)$	$C_{HA2}(mol/l)$	K_a	pK_a	R
3,1400	$1,3323 \times 10^{-2}$	$1,5593 \times 10^{-5}$	4,8071	-0,999304

PARA HA3

Volume	pH	FG Refinada	FG Ajustada	Erro(%)
6,776	6,211	$5,200 \times 10^{-7}$	$5,221 \times 10^{-7}$	-0,4017
6,844	6,261	$4,865 \times 10^{-7}$	$4,875 \times 10^{-7}$	-0,2031
6,912	6,310	$4,558 \times 10^{-7}$	$4,530 \times 10^{-7}$	0,6264
6,981	6,364	$4,189 \times 10^{-7}$	$4,185 \times 10^{-7}$	0,1127
7,049	6,409	$3,932 \times 10^{-7}$	$3,839 \times 10^{-7}$	2,4036
7,118	6,472	$3,485 \times 10^{-7}$	$3,494 \times 10^{-7}$	-0,2562
7,186	6,531	$3,098 \times 10^{-7}$	$3,149 \times 10^{-7}$	-1,6215
7,255	6,590	$2,727 \times 10^{-7}$	$2,803 \times 10^{-7}$	-2,7106
7,323	6,639	$2,462 \times 10^{-7}$	$2,458 \times 10^{-7}$	0,1580
7,392	6,694	$2,143 \times 10^{-7}$	$2,113 \times 10^{-7}$	1,4401

7,460	6,764	$1,728 \times 10^{-7}$	$1,767 \times 10^{-7}$	-2,2241
7,528	6,818	$1,439 \times 10^{-7}$	$1,422 \times 10^{-7}$	1,1925
7,597	6,880	$1,106 \times 10^{-7}$	$1,077 \times 10^{-7}$	2,7447
$V_{HA3}(ml)$	$C_{HA3}(mol/l)$	K_a	pK_a	R
1,7260	$7,3237 \times 10^{-3}$	$5,0456 \times 10^{-6}$	6,2971	-0,999494

PARA HA4

Volume	pH	FG Refinada	FG Ajustada	Erro(%)
8,623	7,832	$1,130 \times 10^{-8}$	$1,108 \times 10^{-8}$	2,0476
8,692	7,897	$1,007 \times 10^{-8}$	$1,006 \times 10^{-8}$	0,0737
8,760	7,956	$9,011 \times 10^{-9}$	$9,038 \times 10^{-9}$	-0,3019
8,829	8,020	$7,815 \times 10^{-9}$	$8,019 \times 10^{-9}$	-2,5393
8,897	8,050	$7,605 \times 10^{-9}$	$6,999 \times 10^{-9}$	8,6601
8,966	8,147	$5,548 \times 10^{-9}$	$5,979 \times 10^{-9}$	-7,2128
9,034	8,206	$4,550 \times 10^{-9}$	$4,959 \times 10^{-9}$	-8,2616
9,103	8,256	$3,759 \times 10^{-9}$	$3,939 \times 10^{-9}$	-4,5849
9,171	8,310	$2,881 \times 10^{-9}$	$2,920 \times 10^{-9}$	-1,3331
9,239	8,373	$1,807 \times 10^{-9}$	$1,900 \times 10^{-9}$	-4,8641
9,308	8,399	$1,521 \times 10^{-9}$	$8,801 \times 10^{-9}$	72,7855
9,376	8,489	$-1,558 \times 10^{-9}$	$-1,397 \times 10^{-9}$	11,5181
9,445	8,552	$-1,241 \times 10^{-8}$	$-1,241 \times 10^{-8}$	7,0047
$V_{HA4}(ml)$	$C_{HA4}(mol/l)$	K_a	pK_a	R
1,5566	$6,6050 \times 10^{-3}$	$1,4900 \times 10^{-7}$	7,8268	-0,996649

PARA HA5

Volume	pH	FG Refinada	FG Ajustada	Erro(%)
10,540	9,382	$4,854 \times 10^{-10}$	$4,822 \times 10^{-10}$	0,6612
10,608	9,431	$4,504 \times 10^{-10}$	$4,454 \times 10^{-10}$	1,1247
10,677	9,483	$4,122 \times 10^{-10}$	$4,086 \times 10^{-10}$	0,8609
10,745	9,537	$3,733 \times 10^{-10}$	$3,718 \times 10^{-10}$	0,3844
10,814	9,594	$3,324 \times 10^{-10}$	$3,351 \times 10^{-10}$	-0,7908
10,882	9,615	$3,286 \times 10^{-10}$	$2,983 \times 10^{-10}$	10,1696

10,950	9,707	$2,577 \times 10^{-10}$	$2,615 \times 10^{-10}$	-1,4336
11,019	9,773	$2,148 \times 10^{-10}$	$2,247 \times 10^{-10}$	-4,3662
11,087	9,846	$1,690 \times 10^{-10}$	$1,879 \times 10^{-10}$	-10,0451
11,156	9,905	$1,353 \times 10^{-10}$	$1,511 \times 10^{-10}$	-10,4509
11,224	9,973	$9,846 \times 10^{-11}$	$1,143 \times 10^{-10}$	-15,5782
11,293	10,030	$6,532 \times 10^{-11}$	$7,747 \times 10^{-11}$	-15,6856
11,361	10,069	$4,655 \times 10^{-11}$	$4,067 \times 10^{-11}$	14,4649
11,430	10,135	$9,631 \times 10^{-12}$	$3,872 \times 10^{-12}$	148,75
11,498	10,202	$-2,868 \times 10^{-11}$	$-3,293 \times 10^{-11}$	-12,9061
11,566	10,258	$-6,008 \times 10^{-11}$	$-6,972 \times 10^{-11}$	-13,8372
11,635	10,317	$-9,472 \times 10^{-11}$	$-1,065 \times 10^{-10}$	-11,0783
$V_{HA5}(ml)$	$C_{HA5}(mol/l)$	K_a	pK_a	R
2,0698	$8,7823 \times 10^{-3}$	$5,3766 \times 10^{-10}$	9,2695	-0,997768

PARA HA6

Volume	pH	FG Refinada	FG Ajustada	Erro(%)
12,593	10,939	$3,278 \times 10^{-12}$	$3,112 \times 10^{-12}$	5,3299
12,661	10,979	$2,257 \times 10^{-12}$	$2,542 \times 10^{-12}$	-11,2360
12,730	10,996	$2,176 \times 10^{-12}$	$1,973 \times 10^{-12}$	10,3279
12,798	11,0292	$1,359 \times 10^{-12}$	$1,403 \times 10^{-12}$	-3,1399
12,867	11,055	$7,966 \times 10^{-13}$	$8,327 \times 10^{-13}$	-4,3338
12,935	11,078	$3,531 \times 10^{-13}$	$2,628 \times 10^{-13}$	34,3455
13,004	11,105	$-3,729 \times 10^{-13}$	$-3,071 \times 10^{-13}$	21,4126
13,072	11,126	$-8,194 \times 10^{-13}$	$-8,770 \times 10^{-13}$	-6,5699
13,1405	11,152	$-1,544 \times 10^{-12}$	$-1,544 \times 10^{-12}$	6,7008
13,209	11,171	$-1,984 \times 10^{-12}$	$-2,017 \times 10^{-12}$	-1,6366
13,277	11,197	$-2,784 \times 10^{-12}$	$-2,587 \times 10^{-12}$	7,6379
13,346	11,212	$-3,123 \times 10^{-12}$	$-3,157 \times 10^{-12}$	-1,0566
13,414	11,231	$-3,660 \times 10^{-12}$	$-3,727 \times 10^{-12}$	-1,7979
13,483	11,250	$-4,221 \times 10^{-11}$	$-4,297 \times 10^{-12}$	-1,7510
$V_{HA6}(ml)$	$C_{HA6}(mol/l)$	K_a	pK_a	R
1,5300	$6,4921 \times 10^{-3}$	$8,3273 \times 10^{-12}$	11,0795	-0,998444

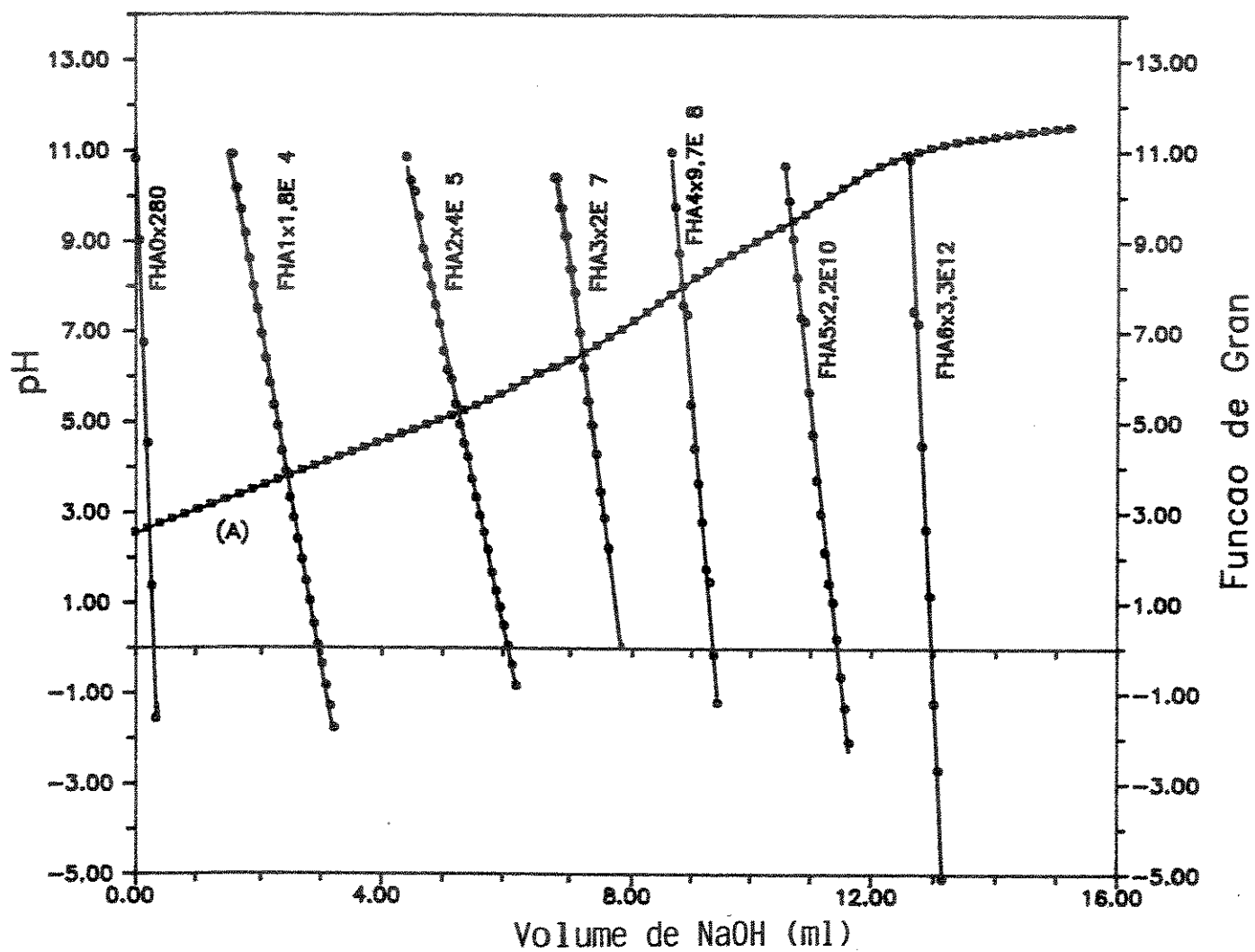


Figura 28- Gráfico obtido pela aplicação do método linear aos dados da curva de titulação da tabela LXVII.

(A) - Curva de titulação.

FHC1 à FHA6 - Funções de Gran obtidas para os grupos ácido da amostra.

O método linear foi aplicado à curva de titulação da amostra de ácido húmico Aldrich considerando a presença de 3, 4, 5, e 6 grupos ácidos. O melhor resultado obtido foi para o cálculo onde se considerou a presença de 6 grupos ácidos. Neste caso, o gráfico das funções de Gran para cada grupo ácido apresentou melhor linearidade. Para os demais casos, os gráficos das funções de Gran apresentaram curvaturas acentuadas, decorrentes da presença de outros grupos ácidos na amostra e não considerados no cálculo.

No gráfico da figura 28, as funções de Gran modificadas para o primeiro e segundo grupos (FHA1 e FHA2), ainda apresentaram uma leve curvatura. Neste caso foi tentada a determinação de outro grupo ácido próximo a estes dois, não sendo possível a separação de nenhum outro grupo nesta região.

O gráfico da função de Gran modificada para o sexto grupo não apresentou curvatura, o que nos leva a crer que não existe nenhum grupo ácido com pK_a muito alto nesta amostra de ácido húmico. Caso existisse algum grupo com pK_a maior que 11 e menor que 14 o gráfico da função de Gran modificada para o sexto grupo apresentaria um fuga acentuada da linearidade.

Na tabela LXIX constam os valores de concentração e constante de dissociação, expressos determinados pela média de três titulações, para o ácido húmico Aldrich. Nesta tabela temos também os resultados de concentração e pK_a obtidos por Eberle e Feuerstein⁸⁸ para amostra de ácido húmico aquático. A referência citada, foi uma das poucas encontradas na literatura que trata da determinação de pK_a de grupos ácidos em substâncias húmicas.

Tabela LXIX - Valores de concentração e constante de obtidos pela aplicação do método linear às titulações de ácido húmico.

ÁCIDO HÚMICO ALDRICH				REF. 88	
Grupo Ácido	Concentração (meq/g)	Constante de Dissociação	pKa	Concentração (meq/g)	pKa
1	0,806±0,019	$(4,07±0,1) \times 10^{-4}$	3,39	1,60	2,84
2	0,931±0,035	$(1,67±0,1) \times 10^{-5}$	4,78	0,85	4,25
3	0,512±0,023	$(8,72±3,7) \times 10^{-7}$	6,06	0,59	5,30
4	0,464±0,018	$(3,62±1,9) \times 10^{-8}$	7,44	0,38	6,35
5	0,676±0,034	$(9,35±0,3) \times 10^{-10}$	9,03	0,27	7,43
6	0,490±0,018	$(1,87±0,9) \times 10^{-11}$	10,73	0,48	9,08

Os resultados obtidos para ácido húmico Aldrich apresentaram diferenças consideráveis em relação ao ácido húmico aquático utilizado por Eberle e Feuerstein⁸⁸.

As principais referem-se aos grupos carboxílicos, onde Eberle e Feuerstein⁸⁸ encontraram grupos com pKa de 2,84, 4,25 e 5,30; e nós grupos, com pKa de 3,39, 4,78 e 6,06. Estas diferenças podem ser causadas por diferenças no método de determinação. Eberle e Feuerstein⁸⁸, empregaram métodos espectrofotométrico na determinação do valor de pKa do ácido húmico aquático, o que pode ter acarretado um deslocamento nos valores de pKa medidos. Assim estes grupos por nós determinados sugerem a presença de grupos carboxílicos no ácido húmico Aldrich.

Eberle e Feuerstein⁸⁸, não relatam a presença de grupos ácidos com pKa superior a 10, como por nós encontrado (pKa = 10,73) no ácido húmico Aldrich. Perdue⁵⁶, utilizando titulações termométricas, determinou o valor de pKa para

grupos fenólicos de substâncias húmicas, obtendo um valor de 10,5. Assim o valor de pka de 10,73, por nós obtido, pode ser devido a presença de grupos fenólicos nas amostras analisadas.

Dois grupos ácidos por nós encontrados coincidem com os grupos encontrados pelos referidos autores⁵⁸, os grupos com pka de 7,44 e 9,03. Paxéus e Wedborg⁵⁹, sugerem a presença de grupos fenólicos em substâncias húmicas com pka de 6,65, 8,11 e 9,54.

Assim os valores de pka por nós determinados na titulação ácido húmico Aldrich, sugerem a presença de grupos carboxílicos alifáticos e aromáticos (pka de 3,39 e 4,78) como dos ácidos orto, meta e para-hidroxi-benzóico e ácido benzóico⁵¹. Os grupos ácidos com pka de 6,06, 7,44, 9,03 e 10,73 sugerem a presença de grupos fenólicos⁵⁹.

6.2.1 Titulação do ácido húmico, ácido fúlvico e da mistura de ambos

As titulações do ácido húmico, do ácido fúlvico e da mistura de ambos, seguiu o procedimento descrito no item 2.6.2..

As tabelas LXX, LXXII e LXXIV mostram os dados obtidos para as titulações das substâncias húmicas citadas anteriormente.

As tabelas LXXI, LXXIII e LXXV mostram os resultados obtidos pela aplicação do método linear aos dados das titulações do ácido húmico, ácido fúlvico e da mistura de ambos, respectivamente.

A aplicação do método linear às titulações citadas anteriormente não levou em consideração a presença de ácido forte nas amostras tituladas. Em todos os cálculos realizados, considerando-se a presença de ácido forte nestas substâncias húmicas, foi obtido um valor negativo para o volume de titulante gasto para a neutralização do ácido forte (VHAO). Este fato ocorreu devido à presença dos íons sulfato, proveniente do sulfato de sódio, utilizado no processo de extração destas substâncias húmicas.

O ácido sulfúrico tem para a sua segunda constante de dissociação, um pK_a de 1,9. Assim, o ácido forte adicionado para levar o pH das soluções das substâncias húmicas próximo a 2, protonou o íons sulfato transformando-os em hidrogenossulfato. Desta forma, não existindo ácido forte na solução, o primeiro grupo ácido a ser titulado foi o íon hidrogenossulfato. Por este motivo, os cálculos foram realizados considerando que nas amostras de substâncias húmicas não existia ácido forte.

Para este fim, o programa de computador utilizado no processamento dos dados foi modificado. A equação referente ao ácido forte foi retirada, bem como os parâmetros relacionados com o ácido forte.

As figuras 29, 30 e 31 mostram os gráficos obtido pela aplicação do método linear aos dados das tabelas LXX, LXXII e LXXIV.

Nestas figuras, é importante notar a boa linearidade obtida para os gráficos das funções de Gran modificadas para os grupos ácidos obtidos. As funções de Gran modificadas para o sexto grupo do ácido húmico e do ácido fúlvico apresentaram grande fuga da linearidade. Este efeito pode ser observado nas tabelas LXXI e LXXIII, através das colunas denominadas "ERRO(%)". Esta coluna mostra o desvio relativo obtido entre a função de Gran refinada e a função de Gran ajustada para o sexto grupo (HA6). Este fato se deve a existência de grupos ácidos com alto valor de pka que não puderam ser determinados pelo método linear empregado.

Tabela LXX - Dados obtidos para a titulação de
20,00 ml de ácido húmico com NaOH
0,1342 mol/l.

Volume (ml)	E (mV)	pH	Volume (ml)	E (mV)	pH	Volume (ml)	E (mV)	pH
0,000	497,1	1,946	3,050	461,1	2,555	4,600	392,5	3,714
0,100	496,3	1,959	3,100	460,1	2,572	4,650	386,6	3,814
0,200	495,5	1,973	3,160	458,9	2,592	4,700	380,0	3,926
0,300	494,6	1,988	3,200	458,0	2,607	4,750	373,1	4,042
0,400	493,8	2,001	3,250	456,9	2,626	4,800	365,9	4,164
0,500	492,9	2,017	3,300	455,8	2,644	4,850	358,7	4,286
0,600	492,0	2,032	3,350	454,7	2,663	4,900	351,5	4,407
0,700	491,1	2,047	3,400	453,5	2,683	4,950	344,5	4,526
0,800	490,2	2,062	3,450	452,3	2,703	5,000	337,9	4,637
0,900	489,3	2,078	3,500	451,0	2,725	5,050	331,8	4,740
1,000	488,3	2,095	3,550	449,6	2,749	5,105	325,5	4,847
1,100	487,3	2,111	3,600	448,3	2,771	5,150	320,9	4,925
1,200	486,3	2,128	3,650	446,8	2,796	5,200	315,9	5,009
1,300	485,3	2,145	3,700	445,3	2,822	5,250	311,4	5,085
1,400	484,2	2,164	3,750	443,7	2,849	5,300	307,2	5,166
1,500	483,2	2,181	3,800	442,0	2,878	5,350	303,2	5,224
1,600	482,1	2,199	3,850	440,3	2,906	5,400	299,7	5,283
1,700	480,9	2,220	3,900	438,4	2,938	5,450	296,2	5,342
1,800	479,7	2,240	3,950	436,4	2,972	5,500	292,8	5,400
1,900	478,5	2,260	4,000	434,4	3,006	5,550	289,7	5,452
2,000	477,3	2,281	4,050	432,3	3,042	5,600	286,7	5,503
2,100	476,1	2,301	4,100	429,8	3,084	5,650	283,8	5,552
2,200	474,7	2,325	4,150	427,3	3,126	5,700	281,1	5,597
2,300	473,4	2,347	4,200	424,6	3,172	5,750	278,5	5,641
2,401	471,9	2,372	4,250	421,7	3,221	5,800	276,0	5,684
2,500	470,5	2,396	4,300	418,5	3,275	5,850	273,5	5,726
2,600	468,9	2,423	4,350	415,1	3,332	5,900	271,1	5,766
2,700	467,3	2,450	4,400	411,2	3,398	5,950	268,8	5,805
2,800	465,6	2,479	4,450	407,2	3,466	6,000	266,5	5,844
2,900	463,9	2,507	4,500	402,7	3,542	6,050	264,3	5,881
3,000	462,0	2,539	4,550	397,8	3,625	6,100	262,2	5,917

6,150	260.0	5,954	7,950	192.1	7,102	9,750	35.0	9,757
6,200	258.0	5,988	8,000	189.6	7,144	9,800	30.4	9,835
6,250	256.0	6,022	8,050	187.1	7,186	9,850	25.3	9,921
6,300	254.0	6,055	8,100	184.4	7,232	9,900	20.3	10,006
6,350	252.1	6,088	8,150	181.7	7,278	9,950	15.7	10,084
6,400	250.1	6,121	8,200	178.8	7,327	10,000	11.3	10,158
6,450	248.3	6,152	8,250	175.8	7,377	10,050	7.0	10,231
6,500	246.4	6,184	8,300	172.6	7,431	10,100	3.0	10,298
6,550	244.6	6,214	8,350	169.3	7,487	10,150	-0.7	10,361
6,600	242.8	6,245	8,400	165.9	7,545	10,201	-4.2	10,420
6,650	241.0	6,275	8,450	162.2	7,607	10,250	-7.2	10,471
6,700	239.2	6,306	8,500	158.4	7,671	10,300	-10.1	10,520
6,750	237.4	6,336	8,550	154.5	7,737	10,350	-12.7	10,564
6,800	235.7	6,365	8,600	150.4	7,807	10,400	-15.3	10,608
6,850	233.9	6,395	8,650	146.1	7,879	10,450	-17.8	10,650
6,900	232.2	6,424	8,700	141.6	7,955	10,500	-20.0	10,687
6,950	230.5	6,453	8,750	137.1	8,031	10,550	-22.2	10,724
7,000	228.7	6,483	8,800	132.2	8,114	10,600	-24.2	10,758
7,050	227.0	6,512	8,850	127.2	8,199	10,650	-26.1	10,790
7,100	225.3	6,541	8,900	121.9	8,288	10,700	-27.9	10,821
7,150	223.5	6,571	8,950	116.3	8,383	10,750	-29.6	10,849
7,200	221.7	6,601	9,000	110.3	8,484	10,800	-31.3	10,878
7,250	220.0	6,630	9,050	103.8	8,594	10,850	-32.9	10,905
7,300	218.3	6,659	9,100	96.9	8,711	10,900	-34.4	10,931
7,350	216.4	6,689	9,150	89.6	8,834	10,950	-35.8	10,954
7,400	214.6	6,721	9,200	82.2	8,959	11,000	-37.2	10,978
7,450	212.8	6,752	9,250	75.4	9,074	11,050	-38.6	11,002
7,500	210.9	6,784	9,300	69.5	9,174	11,100	-39.9	11,024
7,550	209.0	6,816	9,350	64.6	9,257	11,150	-41.1	11,044
7,600	207.1	6,848	9,400	60.4	9,328	11,200	-42.2	11,062
7,650	205.1	6,882	9,450	56.5	9,394	11,250	-43.4	11,083
7,700	203.1	6,916	9,500	52.9	9,455	11,300	-44.5	11,101
7,750	201.0	6,951	9,550	49.5	9,512	11,350	-45.6	11,120
7,800	198.9	6,987	9,600	46.0	9,571	11,400	-46.7	11,139
7,850	196.7	7,024	9,650	42.5	9,631	11,450	-47.7	11,155
7,900	194.4	7,063	9,700	38.7	9,695	11,500	-48.7	11,172

11,550	-49,6	11,188	11,700	-52,3	11,233	11,850	-54,9	11,277
11,600	-50,6	11,205	11,750	-53,2	11,249	11,900	-55,7	11,291
11,650	-51,5	11,220	11,800	-54,1	11,264	11,950	-56,5	11,304
						12,000	-57,1	11,314

Tabela LXXI - Aplicação do método linear aos dados
da curva de titulação da tabela LXX.

PARA HA1

Volume	pH	FG Refinada	FG Ajustada	Erro(%)
3,400	2,683	$1,094 \times 10^{-2}$	$1,095 \times 10^{-2}$	-4,8876
3,450	2,703	$1,050 \times 10^{-2}$	$1,048 \times 10^{-2}$	0,1605
3,500	2,725	$1,003 \times 10^{-2}$	$1,002 \times 10^{-2}$	0,1282
3,550	2,749	$9,538 \times 10^{-3}$	$9,550 \times 10^{-3}$	-0,1266
3,600	2,771	$9,109 \times 10^{-3}$	$9,084 \times 10^{-3}$	0,2758
3,650	2,796	$8,624 \times 10^{-3}$	$8,619 \times 10^{-3}$	0,0626
3,700	2,822	$8,163 \times 10^{-3}$	$8,153 \times 10^{-3}$	0,1182
3,750	2,849	$7,691 \times 10^{-3}$	$7,688 \times 10^{-3}$	0,0416
3,800	2,876	$7,249 \times 10^{-3}$	$7,222 \times 10^{-3}$	0,3677
3,850	2,906	$6,760 \times 10^{-3}$	$6,757 \times 10^{-3}$	0,0460
3,900	2,938	$6,276 \times 10^{-3}$	$6,291 \times 10^{-3}$	-0,2373
3,950	2,972	$5,796 \times 10^{-3}$	$5,826 \times 10^{-3}$	-0,5059
4,000	3,006	$5,347 \times 10^{-3}$	$5,360 \times 10^{-3}$	-0,2503
4,050	3,042	$4,902 \times 10^{-3}$	$4,894 \times 10^{-3}$	0,1627
4,100	3,084	$4,402 \times 10^{-3}$	$4,429 \times 10^{-3}$	-0,5993
4,150	3,126	$3,941 \times 10^{-3}$	$3,963 \times 10^{-3}$	-0,5733
4,200	3,172	$3,477 \times 10^{-3}$	$3,498 \times 10^{-3}$	-0,5860
4,250	3,221	$3,018 \times 10^{-3}$	$3,032 \times 10^{-3}$	-0,4883
4,300	3,275	$2,550 \times 10^{-3}$	$2,567 \times 10^{-3}$	-0,6582
4,350	3,332	$2,095 \times 10^{-3}$	$2,101 \times 10^{-3}$	-0,2978
4,400	3,398	$1,617 \times 10^{-3}$	$1,636 \times 10^{-3}$	-1,1245
4,450	3,466	$1,172 \times 10^{-3}$	$1,170 \times 10^{-3}$	0,1503
4,500	3,542	$7,139 \times 10^{-4}$	$7,049 \times 10^{-4}$	1,2805

4,550	3,625	$2,578 \times 10^{-4}$	$2,393 \times 10^{-4}$	7,7313
4,600	3,714	$-1,952 \times 10^{-4}$	$-2,262 \times 10^{-4}$	-13,6992
4,650	3,814	$-6,615 \times 10^{-4}$	$-6,917 \times 10^{-4}$	-4,3664
$V_{HA1} \text{ (ml)}$	$C_{HA1} \text{ (mol/l)}$	K_a	pK_a	R
4,5757	$3,0705 \times 10^{-2}$	$9,3102 \times 10^{-3}$	2,0310	-0,999987

PARA HA2

Volume	pH	FG Refinada	FG Ajustada	Erro(%)
4,700	3,926	$2,584 \times 10^{-5}$	$2,558 \times 10^{-5}$	0,9888
4,750	4,042	$1,977 \times 10^{-5}$	$1,980 \times 10^{-5}$	-0,1546
4,800	4,164	$1,381 \times 10^{-5}$	$1,402 \times 10^{-5}$	-1,5489
4,850	4,286	$8,105 \times 10^{-6}$	$8,245 \times 10^{-6}$	-1,6923
4,900	4,407	$2,409 \times 10^{-6}$	$2,465 \times 10^{-6}$	-2,2646
4,950	4,526	$-3,281 \times 10^{-6}$	$-3,315 \times 10^{-6}$	-1,0291
5,000	4,637	$-8,938 \times 10^{-6}$	$-6,917 \times 10^{-6}$	-1,7153
$V_{HA2} \text{ (ml)}$	$C_{HA2} \text{ (mol/l)}$	K_a	pK_a	R
0,3456	$2,3193 \times 10^{-3}$	$1,1560 \times 10^{-4}$	3,9371	-0,999914

PARA HA3

5,200	5,006	$2,089 \times 10^{-6}$	$2,067 \times 10^{-6}$	1,0540
5,250	5,085	$1,897 \times 10^{-6}$	$1,884 \times 10^{-6}$	0,6964
5,300	5,156	$1,705 \times 10^{-6}$	$1,702 \times 10^{-6}$	0,2089
5,350	5,224	$1,505 \times 10^{-6}$	$1,519 \times 10^{-6}$	-0,9102
5,400	5,283	$1,341 \times 10^{-6}$	$1,337 \times 10^{-6}$	0,3051
5,450	5,342	$1,151 \times 10^{-6}$	$1,154 \times 10^{-6}$	-0,2322
5,500	5,400	$9,539 \times 10^{-7}$	$9,713 \times 10^{-7}$	-1,7842
5,550	5,452	$7,750 \times 10^{-7}$	$7,887 \times 10^{-7}$	-1,7289
5,600	5,503	$5,924 \times 10^{-7}$	$6,061 \times 10^{-7}$	-2,2579
5,650	5,552	$4,077 \times 10^{-7}$	$4,234 \times 10^{-7}$	-3,7180
5,700	5,597	$2,337 \times 10^{-7}$	$2,408 \times 10^{-7}$	-2,9751
5,750	5,641	$5,987 \times 10^{-7}$	$5,822 \times 10^{-7}$	2,8275
5,800	5,684	$-1,128 \times 10^{-7}$	$-1,244 \times 10^{-7}$	-9,3456

5,850	5,726	$-2,946 \times 10^{-7}$	$-3,070 \times 10^{-7}$	-4,0267
5,900	5,766	$-4,738 \times 10^{-7}$	$-4,896 \times 10^{-7}$	-3,2393
$V_{HA3}(ml)$	$C_{HA3}(mol/l)$	K_a	pK_a	R
0,8446	$5,6678 \times 10^{-3}$	$3,6522 \times 10^{-6}$	5,4374	-0,999872

PARA HA4

Volume	pH	FG Refinada	FG Ajustada	Erro(%)
7,100	6,541	$4,036 \times 10^{-7}$	$4,018 \times 10^{-7}$	0,4447
7,150	6,571	$3,869 \times 10^{-7}$	$3,864 \times 10^{-7}$	0,1136
7,200	6,601	$3,704 \times 10^{-7}$	$3,711 \times 10^{-7}$	-0,1778
7,250	6,630	$3,558 \times 10^{-7}$	$3,558 \times 10^{-7}$	0,0207
7,300	6,659	$3,414 \times 10^{-7}$	$3,404 \times 10^{-7}$	0,2889
7,350	6,691	$3,243 \times 10^{-7}$	$3,251 \times 10^{-7}$	-0,2321
7,400	6,721	$3,091 \times 10^{-7}$	$3,097 \times 10^{-7}$	-0,2148
7,450	6,752	$2,942 \times 10^{-7}$	$2,944 \times 10^{-7}$	-0,0824
7,500	6,784	$2,783 \times 10^{-7}$	$2,791 \times 10^{-7}$	-0,2571
7,550	6,816	$2,630 \times 10^{-7}$	$2,637 \times 10^{-7}$	-0,2819
7,600	6,848	$2,481 \times 10^{-7}$	$2,484 \times 10^{-7}$	-0,1277
7,650	6,882	$2,325 \times 10^{-7}$	$2,330 \times 10^{-7}$	-0,2293
7,700	6,915	$2,178 \times 10^{-7}$	$2,177 \times 10^{-7}$	0,0373
7,750	6,951	$2,020 \times 10^{-7}$	$2,024 \times 10^{-7}$	-0,1973
7,800	6,987	$1,870 \times 10^{-7}$	$1,870 \times 10^{-7}$	0,0112
7,850	7,024	$1,718 \times 10^{-7}$	$1,717 \times 10^{-7}$	0,0563
7,900	7,063	$1,563 \times 10^{-7}$	$1,563 \times 10^{-7}$	-0,0393
7,950	7,102	$1,415 \times 10^{-7}$	$1,410 \times 10^{-7}$	0,3146
8,000	7,144	$1,257 \times 10^{-7}$	$1,257 \times 10^{-7}$	0,0384
8,050	7,186	$1,107 \times 10^{-7}$	$1,103 \times 10^{-7}$	0,3421
8,100	7,232	$9,501 \times 10^{-8}$	$9,499 \times 10^{-8}$	0,0180
8,150	7,278	$8,006 \times 10^{-8}$	$7,965 \times 10^{-8}$	0,5107
8,200	7,327	$6,458 \times 10^{-8}$	$6,431 \times 10^{-8}$	0,4112
8,250	7,377	$4,926 \times 10^{-8}$	$4,897 \times 10^{-8}$	0,5827
8,300	7,431	$3,358 \times 10^{-8}$	$3,364 \times 10^{-8}$	-0,1764
8,350	7,487	$1,812 \times 10^{-8}$	$1,830 \times 10^{-8}$	-0,9519

$V_{HA4}(\text{ml})$	$C_{HA4}(\text{mol/l})$	K_a	pK_a	R
2,6437	$1,7741 \times 10^{-2}$	$3,0678 \times 10^{-7}$	6,5132	-0,999988

PARA HA5

Volume	pH	FG Refinada	FG Ajustada	Erro(%)
8,700	7,955	$5,048 \times 10^{-9}$	$5,168 \times 10^{-9}$	-2,3168
8,750	8,031	$4,456 \times 10^{-9}$	$4,524 \times 10^{-9}$	-1,5157
8,800	8,114	$3,825 \times 10^{-9}$	$3,881 \times 10^{-9}$	-1,4213
8,850	8,199	$3,229 \times 10^{-9}$	$3,237 \times 10^{-9}$	-0,2239
8,900	8,288	$2,631 \times 10^{-9}$	$2,593 \times 10^{-9}$	1,4724
8,950	8,383	$2,035 \times 10^{-9}$	$1,949 \times 10^{-9}$	4,3928
9,000	8,484	$1,427 \times 10^{-9}$	$1,305 \times 10^{-9}$	9,3543
9,050	8,594	$7,951 \times 10^{-9}$	$6,615 \times 10^{-9}$	20,2024
9,100	8,711	$1,397 \times 10^{-9}$	$1,765 \times 10^{-9}$	691,2240
9,150	8,834	$-5,603 \times 10^{-9}$	$-6,261 \times 10^{-9}$	-10,5127
9,200	8,959	$-1,302 \times 10^{-9}$	$-1,270 \times 10^{-9}$	2,5345
9,250	9,074	$-2,034 \times 10^{-9}$	$-1,914 \times 10^{-9}$	6,2668
9,300	9,174	$-2,722 \times 10^{-9}$	$-2,558 \times 10^{-9}$	6,4404
$V_{HA5}(\text{ml})$	$C_{HA5}(\text{mol/l})$	K_a	pK_a	R
0,6917	$4,6419 \times 10^{-3}$	$1,2876 \times 10^{-8}$	7,8902	-0,999170

PARA HA6

Volume	pH	FG Refinada	FG Ajustada	Erro(%)
9,600	9,571	$1,347 \times 10^{-10}$	$1,247 \times 10^{-10}$	8,0946
9,650	9,631	$1,277 \times 10^{-10}$	$1,168 \times 10^{-10}$	9,3088
9,700	9,695	$1,186 \times 10^{-10}$	$1,090 \times 10^{-10}$	8,7662
9,750	9,757	$1,097 \times 10^{-10}$	$1,012 \times 10^{-10}$	8,4547
9,800	9,835	$9,692 \times 10^{-11}$	$9,335 \times 10^{-11}$	3,8223
9,850	9,921	$8,291 \times 10^{-11}$	$8,552 \times 10^{-11}$	-3,0475
9,900	10,006	$7,038 \times 10^{-11}$	$7,769 \times 10^{-11}$	-9,4088
9,950	10,084	$6,004 \times 10^{-11}$	$6,987 \times 10^{-11}$	-14,0604

10,000	10,158	$5,085 \times 10^{-11}$	$6,204 \times 10^{-11}$	-18,0292
10,050	10,231	$4,236 \times 10^{-11}$	$5,421 \times 10^{-11}$	-21,8590
10,100	10,298	$3,493 \times 10^{-11}$	$4,638 \times 10^{-11}$	-24,6929
10,150	10,361	$2,835 \times 10^{-11}$	$3,856 \times 10^{-11}$	-26,4653
10,200	10,420	$2,229 \times 10^{-11}$	$3,073 \times 10^{-11}$	-27,4755
10,250	10,471	$1,728 \times 10^{-11}$	$2,290 \times 10^{-11}$	-24,5585
10,300	10,520	$1,239 \times 10^{-11}$	$1,507 \times 10^{-11}$	-17,7834
10,350	10,564	$8,037 \times 10^{-12}$	$7,246 \times 10^{-12}$	10,9264
10,400	10,608	$3,508 \times 10^{-12}$	$-5,816 \times 10^{-12}$	-703,1880
10,450	10,650	$-9,749 \times 10^{-13}$	$-8,409 \times 10^{-12}$	-88,4067
10,500	10,687	$-4,950 \times 10^{-12}$	$-1,624 \times 10^{-11}$	-69,5137
10,550	10,724	$-9,130 \times 10^{-12}$	$-2,406 \times 10^{-11}$	-62,0589
$V_{HA6}^{(ml)}$	$C_{HA6}^{(mol/l)}$	Ka	pKa	R
1,2949	$8,6895 \times 10^{-3}$	$1,5655 \times 10^{-10}$	9,8054	-0,981064

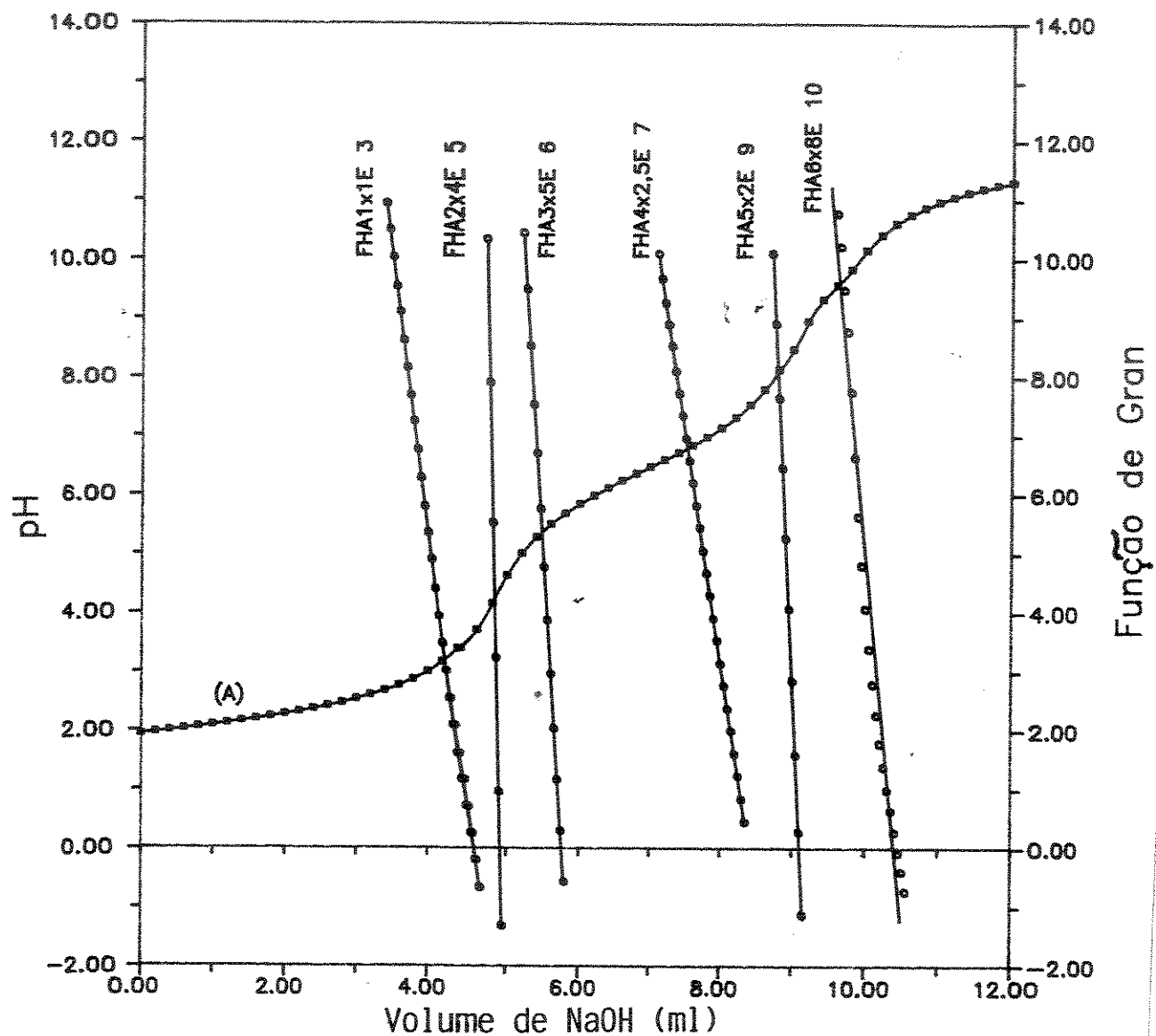


Figura 29 - Gráfico obtido pela aplicação do método linear aos dados da curva de titulação da tabela LXX.

(A) - Curva de titulação,
 FHA1 à FHA6 - Funções de Gran obtidas para os grupos ácido da amostra,

Tabela LXXII - Dados obtidos para a titulação de
20,00 ml de ácido fúlvico com NaOH
0,1342 mol/l.

Volume (ml)	E (mV)	pH	Volume (ml)	E (mV)	pH	Volume (ml)	E (mV)	pH
0,000	325,2	1,973	1,357	315,5	2,136	2,714	302,5	2,357
0,044	324,9	1,978	1,401	315,1	2,143	2,758	301,9	2,367
0,088	324,7	1,981	1,444	314,8	2,148	2,801	301,3	2,377
0,131	324,5	1,985	1,488	314,5	2,154	2,845	300,8	2,386
0,175	324,3	1,988	1,532	314,2	2,159	2,889	300,4	2,393
0,219	324,0	1,993	1,576	313,9	2,164	2,933	299,9	2,401
0,263	323,7	1,999	1,620	313,5	2,171	2,976	299,2	2,412
0,306	323,5	2,002	1,663	313,3	2,174	3,020	198,6	2,422
0,350	323,1	2,009	1,707	312,9	2,181	3,064	298,0	2,432
0,394	322,7	2,016	1,751	312,5	2,188	3,108	297,2	2,445
0,438	322,5	2,019	1,795	312,1	2,195	3,152	296,6	2,456
0,481	322,1	2,024	1,838	311,5	2,205	3,195	296,1	2,465
0,525	321,8	2,030	1,882	311,1	2,212	3,239	295,6	2,474
0,569	321,6	2,033	1,926	310,7	2,217	3,283	295,0	2,484
0,613	321,2	2,040	1,970	310,4	2,222	3,327	294,3	2,496
0,657	320,9	2,045	2,013	310,0	2,229	3,370	293,6	2,506
0,700	320,6	2,050	2,057	309,6	2,236	3,414	292,7	2,522
0,744	320,3	2,055	2,101	309,2	2,243	3,458	292,1	2,532
0,788	320,0	2,061	2,145	308,7	2,252	3,502	291,3	2,546
0,832	319,6	2,068	2,189	308,2	2,260	3,545	290,7	2,556
0,875	319,4	2,071	2,232	307,8	2,267	3,589	289,9	2,570
0,919	319,0	2,078	2,276	307,5	2,272	3,633	289,1	2,584
0,963	318,7	2,083	2,320	307,0	2,281	3,677	288,3	2,597
1,007	318,4	2,088	2,364	306,6	2,288	3,721	287,3	2,613
1,051	318,0	2,095	2,407	306,2	2,295	3,764	286,4	2,629
1,094	317,8	2,099	2,451	305,6	2,305	3,808	285,6	2,642
1,138	317,4	2,105	2,495	304,9	2,315	3,852	284,8	2,656
1,182	317,0	2,112	2,539	304,5	2,322	2,896	283,8	2,673
1,226	316,5	2,119	2,582	304,1	2,329	3,939	283,0	2,687
1,269	316,2	2,124	2,626	303,6	2,338	3,983	281,9	2,704
1,313	315,8	2,131	2,670	303,1	2,346	4,027	280,8	2,723

4,071	279.7	2,742	5,646	155.2	4,846	7,266	80.5	6,109
4,114	278.6	2,761	5,690	151.1	4,915	7,310	78.8	6,138
4,158	277.7	2,777	5,734	147.5	4,977	7,354	77.6	6,159
4,202	276.4	2,797	5,777	144.1	5,034	7,397	76.3	6,180
4,246	275.2	2,818	5,822	141.1	5,085	7,441	74.9	6,204
4,290	274.0	2,838	5,865	138.2	5,134	7,485	73.5	6,228
4,333	272.6	2,863	5,909	135.4	5,182	7,529	72.4	6,247
4,377	271.2	2,887	5,953	132.7	5,227	7,572	70.8	6,273
4,421	269.7	2,911	5,997	130.1	5,271	7,616	69.5	6,295
4,465	268.2	2,937	6,040	127.7	5,311	7,660	68.1	6,319
4,508	266.7	2,962	6,084	125.4	5,350	7,704	66.7	6,343
4,552	265.0	2,990	6,128	123.1	5,390	7,747	65.2	6,367
4,596	263.2	3,021	6,172	121.0	5,424	7,791	64.0	6,388
4,640	261.3	3,054	6,215	118.9	5,461	7,835	62.6	6,412
4,684	259.1	3,090	6,259	116.6	5,498	7,879	61.3	6,434
4,727	257.0	3,126	6,303	114.9	5,528	7,923	60.0	6,457
4,771	254.7	3,165	6,347	113.1	5,559	7,966	58.5	6,481
4,815	252.3	3,205	6,391	111.3	5,590	8,010	57.1	6,505
4,859	249.6	3,251	6,434	109.4	5,621	8,054	55.7	6,529
4,902	246.5	3,303	6,478	107.7	5,650	8,098	54.4	6,551
4,946	243.3	3,358	6,522	106.0	5,679	8,141	52.8	6,577
4,990	239.7	3,418	6,566	104.2	5,708	8,185	51.5	6,600
5,034	235.7	3,485	6,609	102.7	5,734	8,229	49.9	6,627
5,077	231.3	3,561	6,653	101.0	5,764	8,273	48.6	6,649
5,121	226.6	3,640	6,697	99.3	5,791	8,316	47.0	6,675
5,165	221.1	3,733	6,741	97.8	5,842	8,360	45.5	6,701
5,209	215.2	3,833	6,828	94.8	5,868	8,404	44.1	6,725
5,253	208.8	3,941	6,872	93.2	5,894	8,448	42.5	6,751
5,296	201.9	4,057	6,916	91.7	5,920	8,492	40.7	6,782
5,340	195.0	4,174	6,960	90.2	5,946	8,535	39.2	6,808
5,384	188.0	4,292	7,003	88.8	5,970	8,579	37.6	6,835
5,428	181.4	4,404	7,047	87.3	5,994	8,623	35.8	6,864
5,471	175.2	4,509	7,091	85.9	6,018	8,667	34.1	6,894
5,515	169.5	4,605	7,135	84.5	6,042	8,710	32.3	6,925
5,559	164.2	4,695	7,178	83.2	6,064	8,754	30.5	6,954
5,603	159.5	4,774	7,222	81.7	6,089	8,798	28.6	6,987

8,842	26,7	7,018	10,418	-89,4	8,981	11,993	-209,8	11,020
8,886	24,9	7,049	10,461	-97,6	9,119	12,037	-210,9	11,039
8,929	23,1	7,080	10,505	-105,3	9,249	12,081	-212,0	11,057
8,973	21,1	7,114	10,549	-112,1	9,365	12,125	-212,9	11,074
9,017	18,8	7,152	10,593	-118,3	9,470	12,168	-213,9	11,090
9,061	16,8	7,186	10,636	-124,1	9,568	12,212	-214,9	11,108
9,104	14,6	7,224	10,680	-130,1	9,669	12,256	-215,8	11,122
9,148	12,6	7,257	10,724	-136,5	9,778	12,300	-216,6	11,137
9,192	10,5	7,293	10,768	-143,0	9,888	12,343	-217,5	11,151
9,236	8,0	7,334	10,811	-149,4	9,995	12,387	-218,3	11,165
9,279	5,8	7,372	10,855	-154,9	10,090	12,431	-219,1	11,180
9,323	3,6	7,410	10,899	-160,0	10,175	12,475	-220,0	11,194
9,367	1,2	7,449	10,943	-164,3	10,248	12,519	-220,7	11,207
9,411	-1,3	7,491	10,987	-168,1	10,312	12,562	-221,6	11,221
9,455	-3,8	7,534	11,030	-171,5	10,369	12,606	-222,3	11,234
9,498	-6,5	7,581	11,074	-174,7	10,425	12,650	-222,9	11,245
9,542	-9,2	7,625	11,118	-177,5	10,471	12,694	-223,7	11,257
9,586	-11,7	7,668	11,162	-180,1	10,516	12,737	-224,4	11,270
9,630	-14,3	7,712	11,205	-182,5	10,557	12,781	-225,0	11,281
9,673	-17,1	7,758	11,249	-184,8	10,596	12,825	-225,8	11,293
9,717	-19,9	7,806	11,293	-186,9	10,632	12,869	-226,5	11,306
9,761	-22,7	7,854	11,337	-188,8	10,664	12,912	-227,1	11,317
9,805	-25,8	7,906	11,381	-190,7	10,696	12,956	-227,8	11,328
7,848	-28,8	7,958	11,424	-192,5	10,726	13,000	-228,5	11,340
9,892	-31,8	8,007	11,468	-194,2	10,755	13,044	-229,0	11,350
9,936	-34,9	8,061	11,512	-195,7	10,780	13,088	-229,7	11,360
9,980	-38,3	8,118	11,556	-197,3	10,807	13,131	-230,3	11,371
10,024	-41,9	8,178	11,599	-198,8	10,833	13,175	-230,9	11,382
10,067	-45,6	8,240	11,643	-200,2	10,857	13,219	-231,4	11,389
10,111	-49,4	8,305	11,687	-201,6	10,880	13,263	-232,0	11,400
10,155	-53,6	8,376	11,731	-202,9	10,903	13,306	-232,6	11,411
10,199	-58,1	8,452	11,774	-204,1	10,923	13,350	-233,3	11,422
10,242	-63,0	8,536	11,818	-205,4	10,944	13,394	-233,8	11,431
10,286	-68,7	8,632	11,862	-206,6	10,966	13,438	-234,3	11,440
10,330	-74,8	8,735	11,906	-207,7	10,984	13,482	-234,8	11,449
10,374	-81,6	8,849	11,950	-208,7	10,002	13,525	-235,4	11,458

13,569	-235,8	11,466	13,700	-237,4	11,493	13,832	-238,8	11,519
13,613	-236,4	11,477	13,744	-237,9	11,502	13,875	-239,3	11,526
13,657	-236,8	11,484	13,788	-238,4	11,511	13,919	-239,7	11,533
						13,963	-240,2	11,542

Tabela LXXIII - Aplicação do método linear aos dados
da curva de titulação da tabela LXXII,

PARA HA1

Volume	pH	FG Refinada	FG Ajustada	Erro(%)
3,852	2,656	$1,302 \times 10^{-2}$	$1,310 \times 10^{-2}$	-0,5469
3,896	2,673	$1,258 \times 10^{-2}$	$1,268 \times 10^{-2}$	-0,7641
3,939	2,687	$1,226 \times 10^{-2}$	$1,226 \times 10^{-2}$	-0,0238
3,983	2,704	$1,184 \times 10^{-2}$	$1,184 \times 10^{-2}$	-0,0160
4,027	2,723	$1,138 \times 10^{-2}$	$1,142 \times 10^{-2}$	-0,3068
4,071	2,742	$1,095 \times 10^{-2}$	$1,100 \times 10^{-2}$	-0,4589
4,114	2,761	$1,053 \times 10^{-2}$	$1,058 \times 10^{-2}$	-0,4688
4,158	2,777	$1,022 \times 10^{-2}$	$1,016 \times 10^{-2}$	0,5262
4,202	2,797	$9,786 \times 10^{-3}$	$9,746 \times 10^{-3}$	0,4135
4,246	2,818	$9,372 \times 10^{-3}$	$9,327 \times 10^{-3}$	0,4891
4,290	2,838	$8,976 \times 10^{-3}$	$8,908 \times 10^{-3}$	0,7644
4,333	2,863	$8,524 \times 10^{-3}$	$8,489 \times 10^{-3}$	0,4013
4,377	2,887	$8,093 \times 10^{-3}$	$8,071 \times 10^{-3}$	0,2782
4,421	2,911	$7,683 \times 10^{-3}$	$7,652 \times 10^{-3}$	0,4128
4,465	2,937	$7,262 \times 10^{-3}$	$7,233 \times 10^{-3}$	0,4054
4,508	2,962	$6,863 \times 10^{-3}$	$6,814 \times 10^{-3}$	0,7200
4,552	2,990	$6,457 \times 10^{-3}$	$6,395 \times 10^{-3}$	0,9653
4,596	3,021	$6,021 \times 10^{-3}$	$5,977 \times 10^{-3}$	0,7428
4,640	3,054	$5,588 \times 10^{-3}$	$5,558 \times 10^{-3}$	0,5344
4,684	3,090	$5,137 \times 10^{-3}$	$5,139 \times 10^{-3}$	-0,0427
4,727	3,126	$4,718 \times 10^{-3}$	$4,720 \times 10^{-3}$	-0,0402
4,771	3,165	$4,291 \times 10^{-3}$	$4,302 \times 10^{-3}$	-0,2544
4,815	3,205	$3,895 \times 10^{-3}$	$3,883 \times 10^{-3}$	0,3210

4,859	3,251	$3,464 \times 10^{-3}$	$3,464 \times 10^{-3}$	-0,0100
4,902	3,303	$3,025 \times 10^{-3}$	$3,045 \times 10^{-3}$	-0,6658
4,946	3,358	$2,600 \times 10^{-3}$	$2,626 \times 10^{-3}$	-1,0016
4,990	3,418	$2,180 \times 10^{-3}$	$2,208 \times 10^{-3}$	-1,2634
5,034	3,485	$1,758 \times 10^{-3}$	$1,789 \times 10^{-3}$	-1,7212
5,077	3,561	$1,332 \times 10^{-3}$	$1,370 \times 10^{-3}$	-2,7791
5,121	3,640	$9,335 \times 10^{-4}$	$9,512 \times 10^{-4}$	-1,8662
5,165	3,733	$5,121 \times 10^{-4}$	$5,324 \times 10^{-4}$	-3,8144
5,209	3,833	$1,018 \times 10^{-4}$	$1,136 \times 10^{-4}$	-10,4243
5,253	3,941	$-3,103 \times 10^{-4}$	$-3,051 \times 10^{-4}$	1,7053
$V_{HA1} (ml)$	$C_{HA1} (mol/l)$	K_a	pK_a	R
5,2206	$3,5033 \times 10^{-2}$	$9,5677 \times 10^{-3}$	2,0192	-0,999952

PARA HA2

Volume	pH	FG Refinada	FG Ajustada	Erro(%)
5,340	4,174	$6,384 \times 10^{-6}$	$6,345 \times 10^{-6}$	0,6077
5,384	4,292	$3,268 \times 10^{-6}$	$3,307 \times 10^{-6}$	-1,1872
5,428	4,404	$2,529 \times 10^{-7}$	$2,689 \times 10^{-7}$	-5,9639
5,471	4,509	$-2,774 \times 10^{-6}$	$-2,769 \times 10^{-6}$	0,1566
5,515	4,605	$-5,786 \times 10^{-6}$	$-5,808 \times 10^{-6}$	-0,3633
$V_{HA2} (ml)$	$C_{HA2} (mol/l)$	K_a	pK_a	R
0,2109	$1,4149 \times 10^{-3}$	$6,9411 \times 10^{-5}$	4,1589	-0,999980

PARA HA2

Volume	pH	FG Refinada	FG Ajustada	Erro(%)
5,909	5,182	$2,376 \times 10^{-6}$	$2,349 \times 10^{-6}$	1,1453
5,953	5,227	$2,273 \times 10^{-6}$	$2,249 \times 10^{-6}$	1,1015
5,997	5,271	$2,153 \times 10^{-6}$	$2,148 \times 10^{-6}$	0,2357
6,040	5,311	$2,059 \times 10^{-6}$	$2,047 \times 10^{-6}$	0,5852
6,084	5,350	$1,952 \times 10^{-6}$	$1,947 \times 10^{-6}$	0,2835
6,128	5,390	$1,834 \times 10^{-6}$	$1,846 \times 10^{-6}$	-0,6531

6,172	5,424	$1,745 \times 10^{-6}$	$1,745 \times 10^{-6}$	-0,0173
6,215	5,461	$1,634 \times 10^{-6}$	$1,645 \times 10^{-6}$	-0,6181
6,259	5,498	$1,504 \times 10^{-6}$	$1,544 \times 10^{-6}$	-2,5715
6,303	5,528	$1,429 \times 10^{-6}$	$1,443 \times 10^{-6}$	-0,9778
6,347	5,559	$1,335 \times 10^{-6}$	$1,342 \times 10^{-6}$	-0,5382
6,391	5,590	$1,236 \times 10^{-6}$	$1,242 \times 10^{-6}$	-0,4763
6,434	5,621	$1,132 \times 10^{-6}$	$1,141 \times 10^{-6}$	-0,8291
6,478	5,650	$1,035 \times 10^{-6}$	$1,040 \times 10^{-6}$	-0,5362
6,522	5,679	$9,340 \times 10^{-7}$	$9,398 \times 10^{-7}$	-0,6219
6,566	5,708	$8,296 \times 10^{-7}$	$8,391 \times 10^{-7}$	-1,1325
6,609	5,734	$7,444 \times 10^{-7}$	$7,385 \times 10^{-7}$	0,8066
6,653	5,763	$6,339 \times 10^{-7}$	$6,378 \times 10^{-7}$	-0,6055
6,697	5,791	$5,318 \times 10^{-7}$	$5,371 \times 10^{-7}$	-0,9959
6,741	5,817	$4,381 \times 10^{-7}$	$4,365 \times 10^{-7}$	0,3784
6,785	5,843	$3,420 \times 10^{-7}$	$3,358 \times 10^{-7}$	1,8455
6,828	5,868	$2,437 \times 10^{-7}$	$2,351 \times 10^{-7}$	3,6529
6,872	5,894	$1,435 \times 10^{-7}$	$1,345 \times 10^{-7}$	6,7231
6,916	5,920	$4,159 \times 10^{-8}$	$3,380 \times 10^{-8}$	23,0558
6,960	5,946	$-6,197 \times 10^{-8}$	$-6,687 \times 10^{-8}$	-7,3201
7,003	5,970	$-1,568 \times 10^{-7}$	$-1,675 \times 10^{-7}$	-6,4036

$V_{HA3} (ml)$	$C_{HA3} (mol/l)$	K_a	pK_a	R
1,4990	$1,0059 \times 10^{-2}$	$2,2999 \times 10^{-6}$	5,6383	-0,999853

PARA HA4

Volume	pH	FG Refinada	FG Ajustada	Erro(%)
8,629	6,864	$2,348 \times 10^{-7}$	$2,325 \times 10^{-7}$	1,0191
8,667	6,894	$2,210 \times 10^{-7}$	$2,193 \times 10^{-7}$	0,7415
8,710	6,925	$2,064 \times 10^{-7}$	$2,062 \times 10^{-7}$	0,1118
8,754	6,954	$1,934 \times 10^{-7}$	$1,930 \times 10^{-7}$	0,1924
8,798	6,987	$1,788 \times 10^{-7}$	$1,799 \times 10^{-7}$	-0,6085
8,842	7,018	$1,656 \times 10^{-7}$	$1,667 \times 10^{-7}$	-0,6464
8,886	7,049	$1,529 \times 10^{-7}$	$1,536 \times 10^{-7}$	-0,4261
8,929	7,080	$1,406 \times 10^{-7}$	$1,404 \times 10^{-7}$	0,1099

8,973	7,114	$1,269 \times 10^{-7}$	$1,273 \times 10^{-7}$	-0,2855
9,017	7,152	$1,121 \times 10^{-7}$	$1,141 \times 10^{-7}$	-1,7712
9,061	7,186	$9,938 \times 10^{-8}$	$1,010 \times 10^{-8}$	-1,5712
9,104	7,224	$8,557 \times 10^{-8}$	$8,782 \times 10^{-8}$	-2,5565
9,148	7,257	$7,435 \times 10^{-8}$	$7,467 \times 10^{-8}$	-0,4300
9,192	7,293	$6,201 \times 10^{-8}$	$6,152 \times 10^{-8}$	0,7954
9,236	7,334	$4,801 \times 10^{-8}$	$4,837 \times 10^{-7}$	-0,7423
9,279	7,372	$3,570 \times 10^{-8}$	$3,522 \times 10^{-8}$	1,3746
9,323	7,410	$2,368 \times 10^{-8}$	$2,207 \times 10^{-8}$	7,2912
9,367	7,449	$1,130 \times 10^{-8}$	$8,916 \times 10^{-9}$	26,7603

$V_{HA4} (ml)$	$C_{HA4} (mol/l)$	K_a	pK_a	R
2,4662	$1,6549 \times 10^{-2}$	$3,0044 \times 10^{-7}$	6,5222	-0,999809

PARA HA5

Volume	pH	FG Refinada	FG Ajustada	Erro(%)
9,717	7,806	$8,305 \times 10^{-9}$	$8,028 \times 10^{-9}$	3,4522
9,761	7,854	$7,862 \times 10^{-9}$	$7,605 \times 10^{-9}$	3,3819
9,805	7,906	$7,363 \times 10^{-9}$	$7,181 \times 10^{-9}$	2,5343
9,848	7,958	$6,891 \times 10^{-9}$	$6,758 \times 10^{-9}$	1,9652
9,892	8,007	$6,472 \times 10^{-9}$	$6,335 \times 10^{-9}$	2,1635
9,936	8,061	$6,015 \times 10^{-9}$	$5,912 \times 10^{-9}$	1,7474
9,980	8,118	$5,533 \times 10^{-9}$	$5,489 \times 10^{-9}$	0,8078
10,024	8,178	$5,038 \times 10^{-9}$	$5,066 \times 10^{-9}$	-0,5431
10,067	8,240	$4,561 \times 10^{-9}$	$4,643 \times 10^{-9}$	-1,7555
10,111	8,305	$4,105 \times 10^{-9}$	$4,219 \times 10^{-9}$	-2,7168
10,155	8,376	$3,623 \times 10^{-9}$	$3,796 \times 10^{-9}$	-4,5665
10,199	8,452	$3,148 \times 10^{-9}$	$3,373 \times 10^{-9}$	-6,6606
10,242	8,536	$2,679 \times 10^{-9}$	$2,950 \times 10^{-9}$	-9,1792
10,286	8,632	$2,198 \times 10^{-9}$	$2,527 \times 10^{-9}$	-13,0353
10,330	8,735	$1,752 \times 10^{-9}$	$2,104 \times 10^{-9}$	-16,7056
10,374	8,849	$1,332 \times 10^{-9}$	$1,681 \times 10^{-9}$	-20,7406
10,418	8,981	$9,185 \times 10^{-10}$	$1,257 \times 10^{-9}$	-26,9577
10,461	9,119	$5,478 \times 10^{-10}$	$8,343 \times 10^{-10}$	-34,3394

10,505	9,249	$2,393 \times 10^{-10}$	$4,112 \times 10^{-10}$	-41,7931
10,549	9,365	$-2,294 \times 10^{-11}$	$-1,198 \times 10^{-11}$	91,5184
10,593	9,470	$-2,656 \times 10^{-10}$	$-4,351 \times 10^{-10}$	-38,9529
10,636	9,568	$-5,070 \times 10^{-10}$	$-8,583 \times 10^{-10}$	-40,9243
10,680	9,669	$-7,847 \times 10^{-10}$	$-1,281 \times 10^{-9}$	-38,7621
10,724	9,778	$-1,126 \times 10^{-9}$	$-1,705 \times 10^{-9}$	-33,9571
$V_{HA5}^{(ml)}$	$C_{HA5}^{(mol/l)}$	K_a	pK_a	R
1,1509	$7,7231 \times 10^{-3}$	$9,6672 \times 10^{-9}$	8,0147	-0,995865

PARA HA6

Volume	pH	FG Refinada	FG Ajustada	Erro(%)
10,987	10,312	$1,527 \times 10^{-11}$	$1,380 \times 10^{-11}$	10,6230
11,030	10,369	$1,423 \times 10^{-11}$	$1,325 \times 10^{-11}$	7,3867
11,074	10,425	$1,314 \times 10^{-11}$	$1,270 \times 10^{-11}$	3,3952
11,118	10,471	$1,236 \times 10^{-11}$	$1,216 \times 10^{-11}$	1,7028
11,162	10,516	$1,157 \times 10^{-11}$	$1,161 \times 10^{-11}$	-0,3602
11,205	10,557	$1,085 \times 10^{-11}$	$1,106 \times 10^{-11}$	-1,9257
11,249	10,596	$1,012 \times 10^{-11}$	$1,051 \times 10^{-11}$	-3,6935
11,293	10,632	$9,493 \times 10^{-12}$	$9,962 \times 10^{-12}$	-4,7100
11,337	10,664	$8,964 \times 10^{-12}$	$9,414 \times 10^{-12}$	-4,7834
11,381	10,696	$8,367 \times 10^{-12}$	$8,866 \times 10^{-12}$	-5,6257
11,424	10,726	$7,802 \times 10^{-12}$	$8,317 \times 10^{-12}$	-6,1951
11,468	10,755	$7,264 \times 10^{-12}$	$7,769 \times 10^{-12}$	-6,4974
11,512	10,780	$6,840 \times 10^{-12}$	$7,221 \times 10^{-12}$	-5,2660
11,556	10,807	$6,294 \times 10^{-12}$	$6,672 \times 10^{-12}$	-5,6681
11,599	10,833	$5,707 \times 10^{-12}$	$6,124 \times 10^{-12}$	-6,8072
11,643	10,857	$5,243 \times 10^{-12}$	$5,575 \times 10^{-12}$	-5,9559
11,687	10,880	$4,749 \times 10^{-12}$	$5,027 \times 10^{-12}$	-5,5347
11,731	10,903	$4,216 \times 10^{-12}$	$4,479 \times 10^{-12}$	-5,8625
11,774	10,923	$3,819 \times 10^{-12}$	$3,930 \times 10^{-12}$	-2,8286
11,818	10,944	$3,309 \times 10^{-12}$	$3,382 \times 10^{-12}$	-2,1695
11,862	10,966	$2,769 \times 10^{-12}$	$2,834 \times 10^{-12}$	-2,2768
11,906	10,984	$2,372 \times 10^{-12}$	$2,285 \times 10^{-12}$	3,8033

11,950	11,002	$1,945 \times 10^{-12}$	$1,737 \times 10^{-12}$	12,0047
11,993	11,020	$1,499 \times 10^{-11}$	$1,189 \times 10^{-12}$	26,1285
12,037	11,039	$9,422 \times 10^{-13}$	$6,402 \times 10^{-13}$	47,1712
12,081	11,057	$4,438 \times 10^{-13}$	$9,186 \times 10^{-14}$	383,1090
12,125	11,074	$1,096 \times 10^{-14}$	$-4,565 \times 10^{-13}$	-102,4020
12,168	11,090	$-4,378 \times 10^{-13}$	$-1,005 \times 10^{-12}$	-56,4336

$V_{\text{HA6}}(\text{ml})$	$C_{\text{HA6}}(\text{mol/l})$	K_a	pK_a	R
1,5406	$1,0338 \times 10^{-2}$	$1,2528 \times 10^{-11}$	10,9021	-0,994254

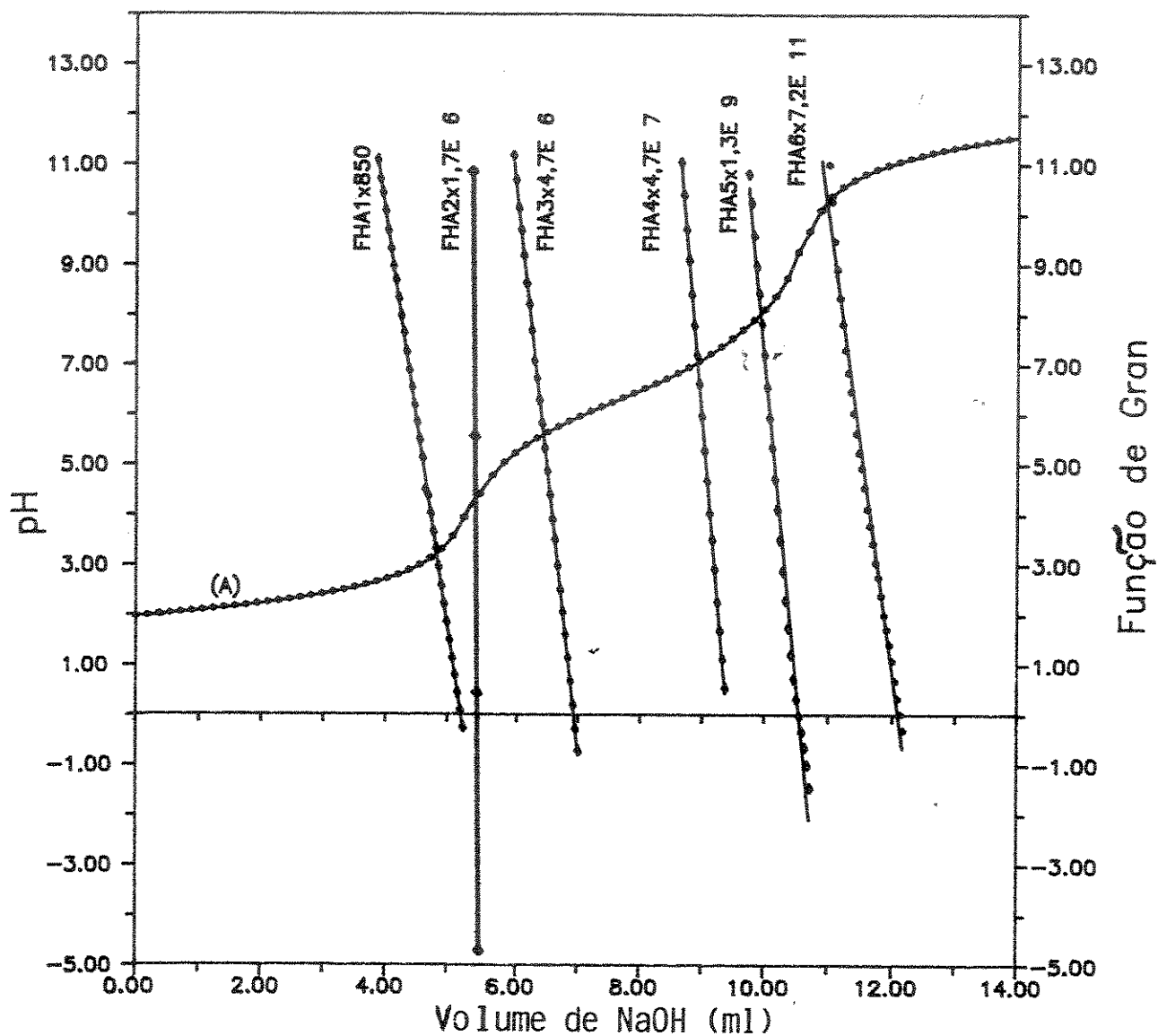


Figura 30 - Gráfico obtido pela aplicação do método linear aos dados da curva de titulação da tabela LXXII.

(A) - Curva de titulação,

FHA1 à FHA6 - Funções de Gran obtidas para os grupos ácido da amostra,

Tabela LXXIV - Dados obtidos para a titulação de
24,95 ml da mistura dos ácidos húmi-
co e fúlvico com NaOH 0,1342 mol/l.

Volume (ml)	E (mV)	pH	Volume (ml)	E (mV)	pH	Volume (ml)	E (mV)	pH
0,000	496,0	1,976	2,157	480,6	2,237	4,315	453,5	2,694
0,070	495,6	1,982	2,227	479,9	2,249	4,384	452,3	2,715
0,139	495,3	1,988	2,297	479,5	2,255	4,454	450,5	2,746
0,209	494,9	1,994	2,366	478,8	2,267	4,523	449,1	2,770
0,278	494,6	2,000	2,436	478,1	2,279	4,593	447,4	2,797
0,348	494,0	2,010	2,505	477,4	2,291	4,663	445,8	2,824
0,418	493,5	2,019	2,575	476,6	2,303	4,732	444,0	2,855
0,487	493,1	2,025	2,645	475,9	2,315	4,802	442,2	2,885
0,557	492,6	2,034	2,714	475,4	2,325	4,871	440,1	2,921
0,626	492,1	2,043	2,784	474,5	2,340	4,941	438,1	2,955
0,696	491,7	2,049	2,853	474,1	2,346	5,011	435,8	2,994
0,766	491,3	2,055	2,923	473,1	2,364	5,080	433,3	3,036
0,835	490,6	2,067	2,992	472,5	2,373	5,150	430,8	3,079
0,905	490,3	2,073	3,062	471,8	2,385	5,219	427,9	3,127
0,974	489,7	2,082	3,132	470,9	2,400	5,289	425,0	3,176
1,044	489,2	2,091	3,201	470,2	2,412	5,359	421,8	3,230
1,113	488,8	2,097	3,271	469,5	2,425	5,428	418,2	3,291
1,183	488,5	2,103	3,340	468,4	2,443	5,498	414,3	3,357
1,253	487,8	2,116	3,410	467,7	2,455	5,567	409,8	3,433
1,322	487,4	2,122	3,480	466,6	2,473	5,637	405,2	3,512
1,392	486,7	2,134	3,549	465,9	2,485	5,707	400,1	3,597
1,461	486,1	2,143	3,619	464,8	2,503	5,776	394,6	3,691
1,531	485,6	2,152	3,688	463,7	2,521	5,846	388,8	3,788
1,601	484,9	2,164	3,758	462,7	2,540	5,915	382,8	3,891
1,670	484,5	2,170	3,828	462,0	2,552	5,985	377,0	3,987
1,740	484,2	2,176	3,897	460,7	2,573	6,055	370,6	4,096
1,809	483,5	2,188	3,967	459,8	2,588	6,124	364,8	4,193
1,879	483,1	2,194	4,036	458,4	2,612	6,194	358,7	4,296
1,949	485,4	2,206	4,106	457,3	2,630	6,263	353,5	4,386
2,018	481,7	2,219	4,176	456,2	2,649	6,333	348,4	4,471
2,088	481,3	2,225	4,245	454,8	2,673	6,402	343,7	4,551

6,472	339,3	4,625	9,047	251,8	6,105	11,622	153,7	7,761
6,542	335,3	4,693	9,117	249,4	6,144	11,692	151,6	7,798
6,611	331,5	4,757	9,186	246,9	6,186	11,761	149,5	7,833
6,681	328,1	4,814	9,256	244,3	6,230	11,831	147,4	7,869
6,750	324,7	4,872	9,325	241,7	6,274	11,900	145,3	7,904
6,820	321,6	4,923	9,395	239,0	6,321	11,970	143,2	7,940
6,890	318,8	4,972	9,465	236,2	6,368	12,039	140,8	7,980
6,959	316,0	5,019	9,534	233,3	6,417	12,109	138,6	8,017
7,029	313,3	5,064	9,604	230,4	6,467	12,179	136,4	8,055
7,098	310,7	5,108	9,673	227,4	6,517	12,248	134,0	8,095
7,168	308,4	5,148	9,743	224,3	6,570	12,318	131,5	8,137
7,238	306,1	5,187	9,812	221,0	6,624	12,387	129,0	8,179
7,307	303,6	5,228	9,882	217,9	6,677	12,457	126,3	8,225
7,377	301,4	5,266	9,952	214,7	6,732	12,527	123,6	8,270
7,446	299,2	5,302	10,021	211,4	6,788	12,596	120,7	8,320
7,516	297,2	5,337	10,091	208,2	6,841	12,666	117,5	8,373
7,586	295,1	5,372	10,160	205,0	6,895	12,735	114,3	8,428
7,655	293,2	5,405	10,230	201,9	6,947	12,805	110,7	8,488
7,725	291,0	5,441	10,300	198,9	6,998	12,875	106,9	8,554
7,794	289,0	5,475	10,369	195,9	7,048	12,944	102,7	8,625
7,864	287,1	5,508	10,439	193,2	7,095	13,014	97,9	8,705
7,933	285,1	5,541	10,508	190,3	7,144	13,083	92,6	8,794
8,003	283,1	5,575	10,578	187,6	7,189	13,153	86,5	8,897
8,073	281,2	5,608	10,648	185,0	7,233	13,223	79,7	9,014
8,142	279,2	5,641	10,717	182,5	7,275	13,292	71,8	9,147
8,212	277,3	5,673	10,787	180,1	7,316	13,362	63,0	9,296
8,281	275,2	5,708	10,856	177,7	7,357	13,431	54,1	9,446
8,351	273,4	5,740	10,926	175,2	7,398	13,501	46,1	9,580
8,421	271,3	5,774	10,996	173,0	7,436	13,570	38,3	9,712
8,490	269,3	5,808	11,065	170,8	7,474	13,640	29,7	9,857
8,560	267,4	5,841	11,135	168,5	7,512	13,710	20,0	10,023
8,629	265,2	5,877	11,204	166,4	7,548	13,779	10,0	10,191
8,699	263,1	5,914	11,274	164,2	7,584	13,849	1,3	10,338
8,769	260,9	5,950	11,344	162,1	7,621	13,918	-5,9	10,459
8,838	258,8	5,987	11,413	159,9	7,657	13,988	-11,9	10,562
8,908	256,6	6,023	11,483	157,9	7,692	14,058	-16,9	10,647
8,977	254,3	6,062	11,552	155,8	7,727	14,127	-21,2	10,719

14,198	-25,0	10,783	15,380	-56,8	11,320	16,563	-70,2	11,547
14,267	-28,4	10,840	15,449	-57,9	11,338	16,633	-70,8	11,557
14,336	-31,3	10,890	15,519	-58,8	11,354	16,702	-71,3	11,566
14,406	-34,1	10,936	15,589	-59,8	11,371	16,772	-71,9	11,575
14,475	-36,5	10,978	15,658	-60,7	11,386	16,841	-72,4	11,584
14,545	-38,7	11,015	15,728	-61,6	11,402	16,911	-72,9	11,592
14,614	-40,8	11,051	15,797	-62,4	11,416	16,981	-73,4	11,601
14,684	-42,8	11,083	15,867	-63,3	11,430	17,050	-74,0	11,611
14,754	-44,6	11,114	15,937	-64,1	11,444	17,120	-74,4	11,618
14,823	-46,2	11,142	16,006	-64,8	11,456	17,189	-74,9	11,626
14,893	-47,9	11,170	16,076	-65,5	11,468	17,259	-75,3	11,634
14,962	-49,3	11,194	16,145	-66,3	11,481	17,328	-75,8	11,641
15,032	-50,7	11,218	16,215	-67,0	11,493	17,398	-76,4	11,651
15,102	-52,1	11,241	16,285	-67,7	11,504	17,468	-76,7	11,657
15,171	-53,4	11,263	16,354	-68,3	11,515	17,537	-77,2	11,665
15,241	-54,6	11,283	16,424	-69,0	11,527	17,607	-77,5	11,671
15,310	-55,8	11,303	16,493	-69,6	11,536	17,676	-78,0	11,679

Tabela LXXV - Aplicação do método linear aos dados
da curva de titulação da tabela LXXIV.

PARA HA1

Volume	pH	FG Refinada	FG Ajustada	Erro(%)
4,106	2,630	$1,529 \times 10^{-2}$	$1,540 \times 10^{-2}$	-0,7120
4,176	2,649	$1,477 \times 10^{-2}$	$1,475 \times 10^{-2}$	0,1459
4,245	2,673	$1,404 \times 10^{-2}$	$1,409 \times 10^{-2}$	-0,3490
4,315	2,694	$1,346 \times 10^{-2}$	$1,344 \times 10^{-2}$	0,1446
4,384	2,715	$1,289 \times 10^{-2}$	$1,278 \times 10^{-2}$	0,8703
4,454	2,746	$1,207 \times 10^{-2}$	$1,213 \times 10^{-2}$	-0,4794
4,523	2,770	$1,147 \times 10^{-2}$	$1,147 \times 10^{-2}$	-0,0643
4,593	2,797	$1,018 \times 10^{-2}$	$1,082 \times 10^{-2}$	-0,0268
4,663	2,824	$1,020 \times 10^{-2}$	$1,016 \times 10^{-2}$	0,3483

4,732	2,855	$9,532 \times 10^{-3}$	$9,505 \times 10^{-3}$	0,2899
4,802	2,885	$8,908 \times 10^{-3}$	$8,850 \times 10^{-3}$	0,6547
4,871	2,921	$8,187 \times 10^{-3}$	$8,194 \times 10^{-3}$	-0,0896
4,941	2,955	$7,577 \times 10^{-3}$	$7,539 \times 10^{-3}$	0,5026
5,011	2,994	$6,891 \times 10^{-3}$	$6,884 \times 10^{-3}$	0,0994
5,080	3,036	$6,202 \times 10^{-3}$	$6,228 \times 10^{-3}$	-0,4330
5,150	3,079	$5,565 \times 10^{-3}$	$5,573 \times 10^{-3}$	-0,1372
5,219	3,127	$4,888 \times 10^{-3}$	$4,918 \times 10^{-3}$	-0,6067
5,289	3,176	$4,266 \times 10^{-3}$	$4,262 \times 10^{-3}$	0,0880
5,359	3,230	$3,620 \times 10^{-3}$	$3,607 \times 10^{-3}$	0,3564
5,428	3,291	$2,962 \times 10^{-3}$	$2,952 \times 10^{-3}$	0,3342
5,498	3,357	$2,301 \times 10^{-3}$	$2,296 \times 10^{-3}$	0,1978
5,567	3,433	$1,617 \times 10^{-3}$	$1,641 \times 10^{-3}$	-1,4813
5,637	3,512	$9,687 \times 10^{-4}$	$9,858 \times 10^{-4}$	-1,7306
5,707	3,597	$3,257 \times 10^{-4}$	$3,304 \times 10^{-4}$	-1,4428
5,776	3,691	$-3,379 \times 10^{-4}$	$-3,249 \times 10^{-4}$	4,0107

V_{HA1} (ml)	C_{HA1} (mol/l)	Ka	pKa	R
5,7416	$3,0889 \times 10^{-2}$	$9,4169 \times 10^{-3}$	2,0261	-0,999963

PARA HA2

Volume	pH	FG Refinada	FG Ajustada	Erro(%)
5,846	3,788	$3,710 \times 10^{-5}$	$3,724 \times 10^{-5}$	-0,3796
5,915	3,891	$2,963 \times 10^{-5}$	$2,995 \times 10^{-5}$	-1,0551
5,985	3,987	$2,329 \times 10^{-5}$	$2,265 \times 10^{-5}$	2,8130
6,0545	4,096	$1,520 \times 10^{-5}$	$1,536 \times 10^{-5}$	-1,0047
6,124	4,193	$8,403 \times 10^{-6}$	$8,064 \times 10^{-6}$	4,2038
6,194	4,296	$4,331 \times 10^{-7}$	$7,690 \times 10^{-7}$	-43,6833
6,263	4,386	$-6,555 \times 10^{-6}$	$-6,526 \times 10^{-6}$	0,4397
V_{HA2} (ml)	C_{HA2} (mol/l)	Ka	pKa	R
0,4594	$2,4714 \times 10^{-3}$	$1,0483 \times 10^{-4}$	3,9795	-0,999739

PARA HA3

Volume	pH	FG Refinada	FG Ajustada	Erro(%)
7,586	5,372	$5,490 \times 10^{-6}$	$5,480 \times 10^{-6}$	0,1847
7,655	5,405	$5,297 \times 10^{-6}$	$5,272 \times 10^{-6}$	0,4906
7,725	5,441	$5,057 \times 10^{-6}$	$5,063 \times 10^{-6}$	-0,1341
7,794	5,475	$4,853 \times 10^{-6}$	$4,855 \times 10^{-6}$	-0,0486
7,864	5,508	$4,646 \times 10^{-6}$	$4,647 \times 10^{-6}$	-0,0353
7,933	5,541	$4,436 \times 10^{-6}$	$4,439 \times 10^{-6}$	-0,0795
8,003	5,575	$4,224 \times 10^{-6}$	$4,231 \times 10^{-6}$	-0,1621
8,073	5,608	$4,013 \times 10^{-6}$	$4,023 \times 10^{-6}$	-0,2583
8,142	5,641	$3,802 \times 10^{-6}$	$3,815 \times 10^{-6}$	-0,3511
8,212	5,673	$3,608 \times 10^{-6}$	$3,607 \times 10^{-6}$	0,3404
8,281	5,708	$3,384 \times 10^{-6}$	$3,399 \times 10^{-6}$	-0,4408
8,351	5,740	$3,193 \times 10^{-6}$	$3,191 \times 10^{-6}$	0,0822
8,421	5,774	$2,975 \times 10^{-6}$	$2,983 \times 10^{-6}$	-0,2463
8,490	5,808	$2,775 \times 10^{-6}$	$2,775 \times 10^{-6}$	0,0300
8,560	5,841	$2,579 \times 10^{-6}$	$2,567 \times 10^{-6}$	0,4802
8,629	5,877	$2,360 \times 10^{-6}$	$2,358 \times 10^{-6}$	0,0647
8,699	5,914	$2,147 \times 10^{-6}$	$2,150 \times 10^{-6}$	-0,1672
8,769	5,950	$1,939 \times 10^{-6}$	$1,942 \times 10^{-6}$	-0,1564
8,838	5,987	$1,737 \times 10^{-6}$	$1,734 \times 10^{-6}$	0,1666
8,908	6,023	$1,540 \times 10^{-6}$	$1,526 \times 10^{-6}$	0,9404
8,977	6,062	$1,328 \times 10^{-6}$	$1,318 \times 10^{-6}$	0,7794
9,047	6,105	$1,103 \times 10^{-6}$	$1,110 \times 10^{-6}$	-0,6153
9,117	6,144	$9,048 \times 10^{-7}$	$9,017 \times 10^{-7}$	0,3480
9,186	6,186	$6,946 \times 10^{-7}$	$6,936 \times 10^{-7}$	0,1440
9,256	6,230	$4,830 \times 10^{-7}$	$4,855 \times 10^{-7}$	-0,5181
9,325	6,274	$2,786 \times 10^{-7}$	$2,774 \times 10^{-7}$	0,4163
9,395	6,321	$6,523 \times 10^{-8}$	$6,935 \times 10^{-8}$	-5,9331
$V_{HA3}(ml)$	$C_{HA3}(mol/l)$	K_a	pK_a	R
3,2171	$1,7307 \times 10^{-2}$	$2,9901 \times 10^{-6}$	5,5243	-0,999986

PARA HA4

Volume	pH	FG Refinada	FG Ajustada	Erro(%)
9,812	6,624	$1,083 \times 10^{-7}$	$1,088 \times 10^{-7}$	-0,4031
9,882	6,677	$7,599 \times 10^{-8}$	$7,543 \times 10^{-8}$	0,7452
9,952	6,732	$4,261 \times 10^{-8}$	$4,209 \times 10^{-8}$	1,2272
10,021	6,788	$8,013 \times 10^{-9}$	$8,759 \times 10^{-9}$	-8,5194
10,091	6,841	$-2,432 \times 10^{-8}$	$-2,458 \times 10^{-8}$	-1,0289
10,160	6,895	$-5,843 \times 10^{-8}$	$-5,791 \times 10^{-8}$	0,8976
10,230	6,947	$-9,087 \times 10^{-8}$	$-9,124 \times 10^{-8}$	-0,4067
$V_{HA4} (ml)$	$C_{HA4} (mol/l)$	K_a	pK_a	R
0,6214	$3,3431 \times 10^{-3}$	$4,7899 \times 10^{-7}$	6,3197	-0,999971

PARA HA5

Volume	pH	FG Refinada	FG Ajustada	Erro(%)
11,413	7,657	$3,206 \times 10^{-8}$	$3,205 \times 10^{-8}$	0,0212
11,483	7,692	$3,090 \times 10^{-8}$	$3,087 \times 10^{-8}$	0,1023
11,552	7,727	$2,974 \times 10^{-8}$	$2,969 \times 10^{-8}$	0,1555
11,622	7,761	$2,857 \times 10^{-8}$	$2,852 \times 10^{-8}$	0,2090
11,692	7,798	$2,731 \times 10^{-8}$	$2,734 \times 10^{-8}$	-0,0860
11,761	7,833	$2,616 \times 10^{-8}$	$2,616 \times 10^{-8}$	0,0278
11,831	7,869	$2,494 \times 10^{-8}$	$2,498 \times 10^{-8}$	-0,1572
11,900	7,904	$2,383 \times 10^{-8}$	$2,380 \times 10^{-8}$	0,1163
11,970	7,940	$2,265 \times 10^{-8}$	$2,262 \times 10^{-8}$	0,1455
12,039	7,980	$2,136 \times 10^{-8}$	$2,144 \times 10^{-8}$	-0,3880
12,109	8,017	$2,019 \times 10^{-8}$	$2,026 \times 10^{-8}$	-0,3782
12,179	8,055	$1,906 \times 10^{-8}$	$1,909 \times 10^{-8}$	-0,1447
12,248	8,095	$1,791 \times 10^{-8}$	$1,791 \times 10^{-8}$	-0,0025
12,318	8,137	$1,668 \times 10^{-8}$	$1,673 \times 10^{-8}$	-0,2705
12,387	8,179	$1,552 \times 10^{-8}$	$1,555 \times 10^{-8}$	-0,1635
12,457	8,179	$1,432 \times 10^{-8}$	$1,437 \times 10^{-8}$	-0,3418
12,527	8,270	$1,319 \times 10^{-8}$	$1,319 \times 10^{-8}$	0,0149
12,596	8,320	$1,200 \times 10^{-8}$	$1,201 \times 10^{-8}$	-0,1082
12,666	8,373	$1,081 \times 10^{-8}$	$1,083 \times 10^{-8}$	-0,2214

12,735	8,428	$9,677 \times 10^{-9}$	$9,655 \times 10^{-9}$	0,2203
12,805	8,488	$8,499 \times 10^{-9}$	$8,477 \times 10^{-9}$	0,2570
12,875	8,554	$7,337 \times 10^{-9}$	$7,298 \times 10^{-9}$	0,5369
12,944	8,625	$6,181 \times 10^{-9}$	$6,119 \times 10^{-9}$	1,0058
13,014	8,705	$5,002 \times 10^{-9}$	$4,941 \times 10^{-9}$	1,2461
13,083	8,794	$3,831 \times 10^{-9}$	$3,762 \times 10^{-9}$	1,8360
13,153	8,897	$2,632 \times 10^{-9}$	$2,583 \times 10^{-9}$	1,8821
13,223	9,014	$1,428 \times 10^{-9}$	$1,404 \times 10^{-9}$	1,6970
13,292	9,147	$1,931 \times 10^{-10}$	$2,256 \times 10^{-10}$	-14,4054
13,362	9,296	$-1,074 \times 10^{-9}$	$-9,531 \times 10^{-10}$	12,7063
$V_{HA5}(ml)$	$C_{HA5}(mol/l)$	Ka	pKa	R
3,2659	$1,7570 \times 10^{-2}$	$1,6938 \times 10^{-8}$	7,7712	-0,999989

PARA HA6

Volume	pH	FG Refinada	FG Ajustada	Erro(%)
13,501	9,580	$6,485 \times 10^{-11}$	$6,644 \times 10^{-11}$	-2,3991
13,570	9,712	$5,507 \times 10^{-11}$	$5,340 \times 10^{-11}$	3,1167
13,640	9,857	$4,248 \times 10^{-11}$	$4,036 \times 10^{-11}$	5,2414
13,710	10,023	$2,740 \times 10^{-11}$	$2,732 \times 10^{-11}$	0,2966
13,779	10,191	$1,242 \times 10^{-11}$	$1,428 \times 10^{-11}$	-13,0583
13,849	10,338	$-6,410 \times 10^{-13}$	$1,243 \times 10^{-12}$	-151,5720
13,918	10,459	$-1,217 \times 10^{-11}$	$-1,178 \times 10^{-11}$	3,1790
13,988	10,562	$-2,298 \times 10^{-11}$	$-2,484 \times 10^{-11}$	-7,4683
$V_{HA6}(ml)$	$C_{HA6}(mol/l)$	Ka	pKa	R
0,5501	$2,9592 \times 10^{-3}$	$1,8738 \times 10^{-10}$	9,7273	-0,998575

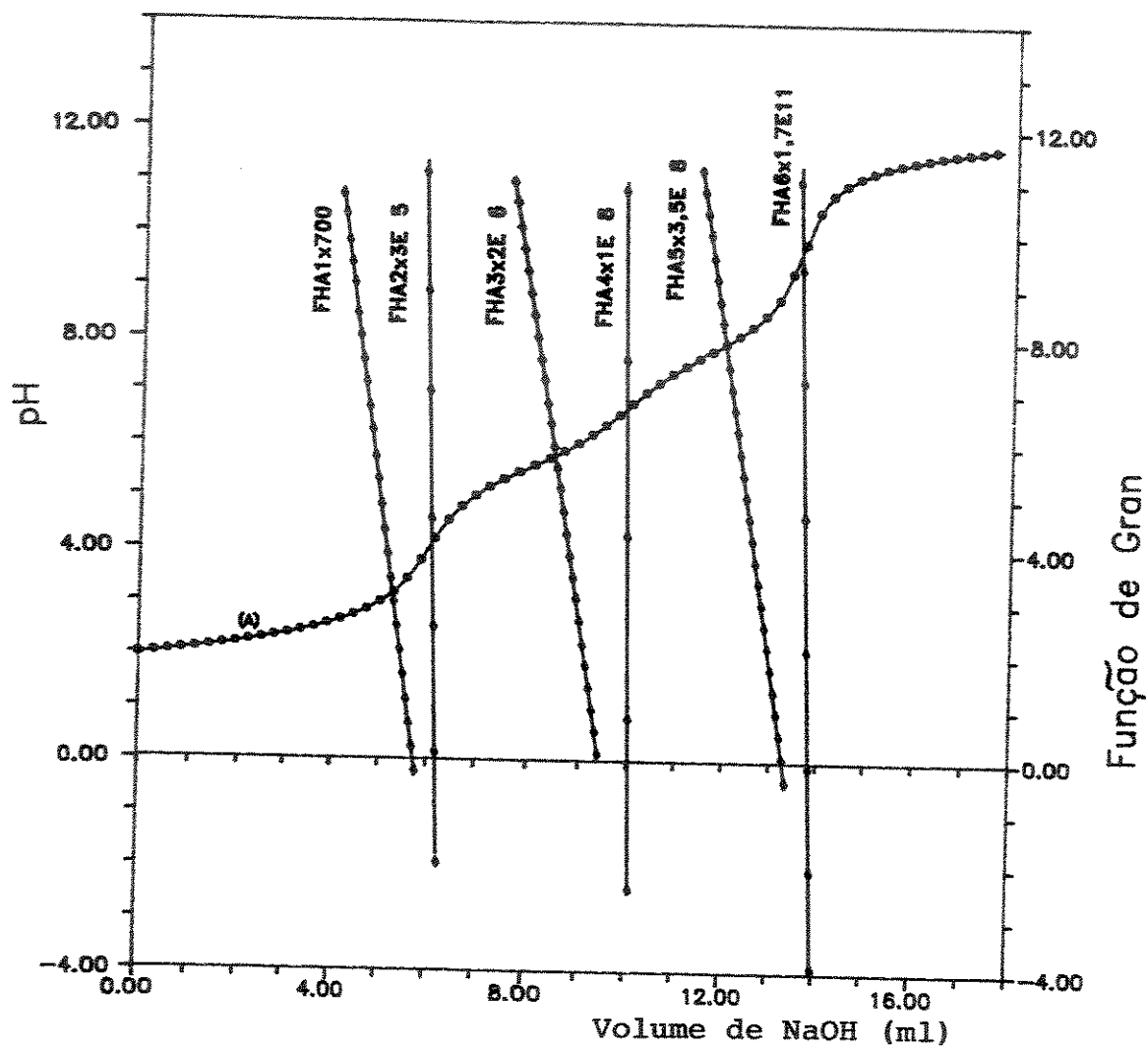


Figura 31 - Gráfico obtido pela aplicação do método linear aos dados da curva de titulação da tabela LXXIV.

(A) - Curva de titulação.

FHA1 à FHA6 - Funções de Gran obtidas para os grupos ácido da amostra.

As tabelas LXXVI, LXXVII e LXXVIII mostram os resultados obtidos, em termos de concentração e constante de dissociação, para o ácido húmico, ácido fúlvico e a mistura de ambos, respectivamente.

Nestas tabelas, o primeiro grupo obtido corresponde ao íon hidrogenossulfato. Este íon apresenta-se em grande concentração nas amostras estudadas. Mesmo estando em alta concentração, este íon não interferiu em nossa análise, já que o valor de pKa obtido para ele (da ordem de 2 nas três amostras) é muito baixo. Assim os demais grupos por nós encontrados, que possuem valores de pKa maior que 3,9, não sofrem interferência do íon hidrogenossulfato.

Tabela LXXVI - Valores de concentração e constante de dissociação obtidos pela aplicação do método linear às titulações de ácido húmico. Valores obtidos pela média de três titulações.

ÁCIDO HÚMICO				REF. 88	
Grupo ácido	Concentração (meq/g)	Constante de Dissociação	pKa	Concentração (meq/g)	pKa
1	3,896±0,019	$(9,18 \pm 0,3) \times 10^{-3}$	2,04	1,60	2,84
2	0,292±0,003	$(1,15 \pm 0,1) \times 10^{-4}$	3,94	0,85	4,25
3	0,735±0,041	$(3,59 \pm 0,3) \times 10^{-6}$	5,44	0,59	5,30
4	2,231±0,050	$(3,02 \pm 0,09) \times 10^{-7}$	6,52	0,38	6,35
5	0,597±0,009	$(1,21 \pm 0,07) \times 10^{-8}$	7,92	0,27	7,43
6	1,073±0,025	$(1,47 \pm 0,09) \times 10^{-10}$	9,83	0,48	9,08

Tabela LXXVII - Valores de concentração e constante de dissociação obtidos pela aplicação do método linear às titulações de ácido fúlvico. Valores obtidos pela média de três titulações.

ACIDO FULVICO				REF. 59	
Grupo ácido	Concentração (meq/g)	Constante de Dissociação	pka	Concentração (meq/g)	pka
1	1,599±0,033	$(8,88 \pm 1,0) \times 10^{-3}$	2,05	2,49	2,66
2	0,0638±0,003	$(5,75 \pm 1,0) \times 10^{-5}$	4,24	1,70	4,21
3	0,443±0,018	$(2,22 \pm 0,2) \times 10^{-6}$	5,66	1,15	5,35
4	0,754±0,022	$(3,01 \pm 0,3) \times 10^{-7}$	6,52	0,40	6,65
5	0,360±0,004	$(1,05 \pm 0,07) \times 10^{-8}$	7,98	0,28	8,11
6	0,481±0,020	$(1,32 \pm 0,2) \times 10^{-11}$	10,88	0,43	9,54

Tabela LXXVIII - Valores de concentração e constante de dissociação obtidos pela aplicação do método linear às titulações da mistura dos ácidos húmico e fúlvico. Valores obtidos pela média de três titulações.

Grupo ácido	Concentração (meq/g)	Constante de Dissociação	pka
1	0,791±0,026	$(9,70 \pm 0,4) \times 10^{-3}$	2,01
2	0,0636±0,002	$(1,09 \pm 0,04) \times 10^{-4}$	3,98
3	0,450±0,016	$(3,02 \pm 0,08) \times 10^{-6}$	5,52
4	0,0798±0,008	$(4,77 \pm 0,3) \times 10^{-7}$	6,32
5	0,452±0,018	$(1,74 \pm 0,04) \times 10^{-8}$	7,76
6	0,0749±0,001	$(2,10 \pm 0,2) \times 10^{-10}$	9,68

Os resultados obtidos para os pK_a das amostras de ácido húmico e ácido fúlvico, quando comparadas com os resultados obtidos para os pK_a da mistura dos dois ácidos, apresentam concordância na maioria dos grupos. Apenas para o sexto grupo uma diferença considerável foi observada. O alto valor de pK_a obtido para o sexto grupo do ácido fúlvico não foi encontrado na amostra da mistura dos dois ácidos.

Outra diferença observada, e já citada anteriormente, foi a grande curvatura apresentada pelo gráfico da função de Gran modificada para o sexto grupo do ácido húmico (Figura 29). Este fato se deve a presença de grupos ácidos com valor de pK_a muito alto (maior que 11), que não pôde ser determinado pelo método linear empregado. Vários cálculos foram realizados na tentativa de se determinar este grupo, mas não foram obtidos resultados satisfatórios.

O gráfico da função de Gran modificada para o sexto grupo do ácido fúlvico também apresentou uma curvatura acentuada. Neste caso também não foi possível determinar outro grupo com pK_a alto.

Para a amostra da mistura dos ácidos húmico e fúlvico, o fato citado anteriormente não ocorreu, ou seja, o gráfico da função de Gran modificada para o sexto grupo desta amostra apresentou boa linearidade, não indicando a presença de grupos ácidos com pK_a maior que o obtido para este grupo.

Em relação a concentração obtida para o sexto grupo destas três misturas, podemos observar que o valor da concentração obtida para o sexto grupo da mistura dos ácidos húmico e fúlvico

(0,0749 meq/g), é muito inferior aos valores obtidos para as concentrações do sexto grupo do ácido húmico e do ácido fúlvico (1,073 meq/g e 0,481 meq/g, respectivamente). Estes números indicam que o processo utilizado na separação do ácido húmico e do ácido fúlvico da mistura dos dois ácidos, libera outros grupos ácidos que antes não estavam disponíveis para a titulação.

Este efeito pode ser observado nas concentrações de todos os grupos obtidos. A soma dos grupos obtidos para o ácido húmico e ácido fúlvico, fornece um valor muito superior aos valores de concentração obtidos para os grupos da amostra da mistura dos dois ácidos.

O método linear por nós empregado, possibilitou a localização de cinco grupos ácidos nas amostras analisadas. Foram localizados seis grupos, porém o primeiro grupo obtido refere-se ao íon hidrogenossulfato, como já citado anteriormente.

Os valores de pka, obtidos por nós, para o ácido húmico concordam com os valores obtidos por Eberle e Feuerstein⁸⁸. A grande diferença encontrada, refere-se ao pka do primeiro grupo, onde não localizamos grupos com pka da ordem de 2,84, como encontrado pelos referidos autores.

Para as titulações das amostra de ácido fúlvico, os valores de pka obtidos por nós apresentam duas diferenças quando comparados com os valores obtidos por Paxéus e Wedborg⁵⁹. O primeiro grupo do ácido fúlvico destes autores possui um valor de pka baixo (2,66). Em nossa amostra de ácido fúlvico não foi detectada a presença deste grupo. A segunda diferença encontrada refere-se ao sexto grupo, onde o valor de pka por nós obtido

(10,88), é muito superior ao valor obtido por Paxéus e Wedborg para amostras de ácido fúlvico aquático. Os demais valores de pka estão bastante próximos.

Considerando a presença do íon hidrogenossulfato nas amostras analisadas e os valores de pka obtidos por outros autores, para as amostras de ácido húmico e ácido fúlvico^{59,88}, acreditamos que o íon hidrogenossulfato possa ter impossibilitado a determinação de um outro grupo ácido com valor de pka baixo. Nas três amostras por nós estudadas, não foi possível a localização deste grupo.

Não foi possível realizar nenhuma comparação entre os valores obtidos por nós para as amostras da mistura dos ácidos húmico e fúlvico, pois não foi encontrado nenhum trabalho na literatura onde tenha sido estudada a mistura dos dois ácidos.

7 - Conclusão

A aplicação de métodos lineares á curvas de titulações potenciométricas possibilita a determinação de ácidos e bases muito fracas com constante de dissociação da ordem de 10^{-10} .

Na primeira parte deste trabalho foram determinadas duas bases muito fracas, o íon acetato e o íon azoteto, através da aplicação de métodos lineares às suas curvas de titulação. O método linear baseado na equação (6), aplicado às curvas de titulações destas bases, possibilitou suas determinações em baixas concentrações, atingindo o limite de 10^{-4} mol/l com um erro relativo menor que 1%.

Outra vantagem deste método, foi a determinação simultânea da constante de dissociação e da concentração da espécie titulada .

A utilização deste método linear requer equipamento relativamente simples e barato. O processamento dos dados pode ser realizado por calculadoras programáveis de baixo custo. Devido a sua facilidade de aplicação, este método linear pode ser utilizado na construção de tituladores automatizados.

Na segunda parte do nosso trabalho, o método linear desenvolvido por Godinho e Aleixo⁴⁶ foi aplicado a titulações de misturas de ácido forte com ácidos fracos. Os resultados obtidos mostram a viabilidade da aplicação deste método para misturas de ácidos fracos com concentrações próximas a 10^{-3} mol/l, mesmo onde suas diferenças de pka sejam da ordem de 1. Para ácidos com diferenças de pka da ordem de 0,5, o limite de concentração é da

ordem de 10^{-2} mol/l.

O método linear desenvolvido por Godinho e Aleixo⁴⁶, foi aplicado, com grande êxito, às curvas de titulações de substâncias húmicas, onde foram determinadas as concentrações e as constantes de dissociação dos grupos ácidos presentes nestas substâncias. Para o ácido húmico Aldrich foram obtidos seis grupos, e para as três amostras de substâncias húmicas fornecidas pelo CENA fora, determinados cinco grupos.

A determinação da constante de dissociação e da concentração destes grupos em substâncias húmicas tem grande importância nos estudos de especiação de metais, já que estas substâncias possuem grande capacidade de complexação.

Os resultados sugerem a presença de grupos carboxílicos e fenólicos nas amostras de substâncias húmicas. Estes grupos são responsáveis pela complexação de metais por estas substâncias. Perdue⁵⁶ concluiu em seu trabalho que somente grupos carboxílicos localizados em posição orto ao hidróxi dos fenóis, possuem capacidade de complexar os metais. Grupos ácidos semelhantes ao ácido orto-ftálico também possuem capacidade de complexação. Para o ácido húmico Aldrich, foram determinados valores de pKa de grupos carboxílicos que se assemelham aos grupos citados acima.

Os resultados por nós apresentados, mostram que o método linear aplicado às curvas de titulações de substâncias húmicas, pode se tornar uma grande ferramenta nos estudos de equilíbrio químico de metais no meio ambiente. A determinação das constantes de dissociação de grupos ácidos de ligantes naturais tem sido uma grande dificuldade encontrada por pesquisadores que utilizam

modelos matemáticos voltados para o estudo de complexação de metais por estes ligantes.

Diversos métodos tem sido empregados para a determinação destas constantes de dissociação, a grande maioria não consegue detectar a presença de de grupos ácidos em baixa concentração e nem possuem a capacidade de separação de grupos ácidos com pequenas diferenças de pka, problemas estes que não afetam o método linear por nós estudado.

6 - REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. KOLTHOFF, I.M., SANDELL, E.B., "Textbook of quantitative Inorganic Analysis", MacMillan, New York (1967).
2. HOSTETTER, J.C., ROBERTS, H.J., J. Am. Chem. Soc. 41, 1337 (1919).
3. FENWICK, F., Anal. Chem. 4, 144 (1932).
4. HANN, F.L., Anal. Chim. Acta 11, 396 (1954).
5. HANN, F.L., Mikrochim. Acta 395, 400 (1958).
6. HANN, F.L., Z. Anal. Chem., 26, 1670 (1954).
7. ROLLER, P.S., J. Am. Chem. Soc. 50, 1 (1928).
8. ROLLER, P.S., J. Am. Chem. Soc. 54, 3485 (1932).
9. ROLLER, P.S., J. Am. Chem. Soc. 57, 98 (1935).
10. GRAN, G., Acta Chem. Scand. 4, 559 (1950).
11. SORENSEN, P., Kem. Maanedssbl. 32, 73 (1951).
12. GRAN, G., Analyst 77, 661 (1952).
13. HOFSTEE, B.H.J., Science 131, 39 (1960).
14. BENET, L.Z., GOYAN, J.E., J. Pharm. Sci. 54, 1179 (1963).
15. INGMAN, F., STILL, E., Talanta 13, 1431 (1966).
16. ANFALT, T., JAGNER, D., Anal. Chem. Acta 57, 165 (1971).
17. MEITES, T., MEITES, L., Talanta 19, 1131 (1972).
18. MEITES, L., BARRY, D.M., Talanta 20, 1173 (1973).
19. BARRY, D.M., MEITES, L., Anal. Chem. Acta 68, 435 (1974).
20. BARRY, D.M., MEITES, CAMPBELL, B.H., Anal. Chem. Acta 69, 143 (1974).
21. IVASKA, A., WANNINEN, E., Anal. Letters 6, 961 (1973).
22. IVASKA, A., Talanta 21, 377 (1974).
23. IVASKA, A., Talanta 21, 387 (1974).

24. MIDGLEY, D., McCALLUM, Talanta 21, 723 (1974).
25. IVASKA, A., Talanta 21, 1167 (1974).
26. IVASKA, A., Talanta 21, 1175 (1974).
27. BRIGGS, T.N., STUEHR, J.E., Anal. Chem. 46, 1517 (1974).
28. BRIGGS, T.N., STUEHR, J.E., Anal. Chem. 47, 1916 (1975).
29. JOHANSSON, A., Talanta 21, 1269 (1974).
30. JOHANSSON, A., Talanta 22, 945 (1975).
31. McCALLUM, C., MIDGLEY, D., Anal. Chem. Acta 78 171 (1975).
32. MIDGLEY, D., McCALLUM, Talanta 23, 320 (1976).
33. PEHRSSON, L., INGMAN, F., JOHANSSON, A., Talanta 23, 769
(1976).
34. PEHRSSON, L., INGMAN, F., JOHANSSON, S., Talanta 23, 781
(1976).
35. NOWOGROCKI, G., CANONNE, J., WOZNIAK, M., Bull. Soc. Chim.
5 (1976).
36. NOWOGROCKI, G., CANONNE, J., WOZNIAK, M., Bull. Soc. Chim.
1369 (1976).
37. SEYMOUR, M.D., CLAYTON, J.W., FERNANDO, Q., Anal. Chem. 49,
1429 (1977).
38. BOS, M., Anal. Chim. Acta 90, 61 (1977).
39. BOS, M., Anal. Chim. Acta 91, (1978).
40. WOZNIAK, M. NOWOGROCKI, G., Talanta 26, 581 (1979).
41. NOWOGROCKI, G., CANONNE, J., WOZNIAK, M., Anal. Chim. Acta 112,
185 (1979).
42. JOHANSSON, S., Analyst 104, 1239 (1979).
43. JOHANSSON, A., JOHANSSON, S., Analyst 104, 601 (1979).

44. ARENA, G., RIZZARELLI, E., SAMMARTANO, S., RIGANO, C., *Talanta* 26, 1 (1979).
45. IVASKA, A. NAGYPAL, I., *Talanta* 27, 721 (1980).
46. GODINHO, O.E.S., ALEIXO, L.M., *Anal. Biochem.* 112, 323 (1981).
47. GODINHO, O.E.S., ALEIXO, L.M., HORA ALVES, J.P., *Anal. Biochem.* 123, 244 (1982).
48. BETTI, M., PAPOFF, P. MEITES, L., *Anal. Chim. Acta* 182, 133 (1986).
49. SCHNITZER, M., GHOSH, K., *J. Indian Chem. Soc.* 61, 1090 (1979).
50. SCHNITZER, M. GUPTA, U.C., *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 29, 274 (1965).
51. GAMBLE, D.S., *Can. J. Chem.* 48, 2662 (1970).
52. GAMBLE, D.S., *Can. J. Chem.* 50, 2680 (1972).
53. BORGGGAARD, O.K., *Acta Chem. Scand.* A28, 121 (1974).
54. TAKAMATSU, T., YOSHIDA, T., *Soil Sci.* 125, 377 (1978).
55. CHOPPIN, G.R., KULLBERG, L., *J. Inorg. Nucl. Chem.* 40, 651 (1978).
56. PERDUE, E.M., *Geochim. Cosmochim. Acta* 42, 1351 (1978).
57. PERDUE, E.M., REUTER, J.H., GHOSAL, M., *Geochim. Cosmochim. Acta* 44, 1841 (1980).
58. GILLAM, A.H., RILEY, J.P., *Anal. Chim. Acta* 141, 287 (1982).
59. PAXEUS, N., WEDBORG, M., *Anal. Chim. Acta* 169, 87 (1985).
60. STUERMER, D.H., PAYNE, R., *Geochim. Cosmochim. Acta* 40, 1109 (1976).
61. WILSON, M.A., JONES, A.J., WILLIAMSON, B., *Nature* 276, 487 (1978).
62. WILSON, M.A., GOH, K.M., *J. Soil Sci.* 46, 645 (1977).

63. RUGGIERO, P., SCIACOVELLI, O., TESTINI, C., INTERESSE, F.S.,
Geochim. Cosmochim. Acta 42, 411 (1978).
64. RUGGIERO, P., INTERESSE, F.S., SCIACOVELLI, O., Geochim.
Cosmochim. Acta 43, 1771 (1979).
65. RUGGIERO, P., INTERESSE, F.S., CASSIDEI, L., SCIACOVELLI,
O., Geochim. Cosmochim. Acta 44, 603 (1980).
66. BARON, P.F., WILSON, M.A., Nature 289, 275 (1981).
67. WOROBEY, B.L., WEBSTER, G.R.B., Nature 292, 526 (1981).
68. WILSON, M.A., BARRON, P.F., GILLAM, A.H., Geochim. Cosmochim.
Acta 45, 1743 (1981).
69. MIKITA, M.A., STEELINK, C., WERSHAW, R.L., Anal. Chem. 53, 1717
(1981).
70. LIAO, W., CHRISTMAN, R.F., JOHNSON, J.D., MILLINGTON, D.S.,
HASS, J.R., Environ. Sci. Technol. 16, 403 (1982).
71. WILSON, M.A., VASSALO, A.M., PERDUE, E.M., REUTER, J.H., Anal.
Chem. 59, 551 (1987).
72. LEUENBERGER, B., SCHINDLER, P.W., Anal. Chem. 58, 1471 (1986).
73. ANDRES, J.M., ROMERO, C., GAVILAN, J.M., Talanta 34, 583
(1987).
74. RHEA, J.R., YOUNG, T.C., Environ. Geol. Water Sci., 10, 169
(1987).
75. KOLTHOFF, I.M., SANDELL, E.B., ref 1 p.562.
76. BACCAN, N., ANDRADE, J.C., GODINHO, O.E.S. E BARONE, J.S.,
"Química Analítica Quantitativa Elementar", Edgar Blücher,
São Paulo (1979), p. 180.
77. BATES, R.G., "Determination of pH", 2nd Ed., John Wiley, New
York (1973), p. 123..

78. KOLTHOFF, I.M., ELVING, P.J., "Treatise on Analytical Chemistry", Interscience, New York (1959), Part I, vol 1 p. 242.
79. BIERDERMANN, G., SILLÉN, L.G., Arkiv Kem. 5, 425 (1953).
80. REIS, B.F.R., "Desenvolvimento de um Microcomputador Dedicado Para Controle e Aquisição de Dados em Titulação Potenciométrica", Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas (1986).
81. ALEIXO, L.M., GODINHO, O.E.S., DA COSTA, W.F., Microchim. Journal 35, 153 (1987)
82. BATES, R.G., ref 77 p.268.
83. SMITH, R.M., MARTELL, A.E., "Critical Stability Constants", Plenum Press, New York (1976)
84. NEVES, E.A., "Estudos Sobre a Reação de Ions Azoteto com Cátions Metálicos", Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo (1986).
85. HORA ALVES, J.P., "Linearização da Curva de Titulação Potenciométrica de Proteínas. Aplicação à Lisozima, β -Lactoglobulina e Imunoglobulina Humana", Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas (1982).
86. VASCONCELOS, N.M.S., "Caracterização e Determinação de Grupos Tituláveis de Proteínas e Aminoácidos em Solução Concentrada de Uréia Através da Linearização de Curvas de Titulação Potenciométrica", Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas (1984).
87. SILVA, M.C., "Otimização das Condições para Titulações Potenciométricas de Proteínas em Soluções de Uréia. Titula-

ções Potenciométricas de Proteína de Bence Jones (JJ0)",
Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Cam-
pinas (1986).

88. FEUERSTEIN, W., EBERLE, S.H., Naturwissenschaften 66. 572
(1979).

9 - Apêndice:

Program MIXAC, utilizado no processamento dos dados das curvas de titulações da misturas de ácido forte com ácidos fracos. Os dados no final do programa são para uma titulação de ácido húmico.

```
10 INPUT "NUMERO MAXIMO DE GRUPOS E PONTOS - N1,N2"; N1,N2
   INPUT "TITULACAO - DIA/MES/ANO"; D$
20 DIM AC(N1,N2),Y(N1,N2),F2(N1,N2),F6(N1,N2),F9(N1,N2)
   DIM VC(N2),H1(N2),H2(N2),F3(N2),F4(N2),F1(N2),VE(N1),HC(N2),F8(N2)
   DIM P1(N1),P2(N2),F5(N2),K1(N2),KH(N1),RC(N1),SC(N1)
30 READ VO,CB,KW
   PRINT VO,CB,KW
   FOR I = 1 TO N1
     READ KH(I)
     PRINT KH(I);
   NEXT I
40 FOR J = 1 TO N2
   READ VC(J),HC(J)
   PRINT VC(J),HC(J),J
   NEXT J
70 FOR J = 1 TO N2
   H1(J) =(10^(-HC(J)))
   H2(J) =(KW/(10^(-HC(J))))
   NEXT J
80 INPUT "VALORES DE N1 E N2 PARA HCL"; P1(0),P2(0)
90 FOR J = P1(0) TO P1(0)+P2(0)
   F1(J) = 0
   F4(J) =( (H1(J)-H2(J))*(VO+VC(J))+VC(J)*CB)/CB
   F3(J) = F4(J)
   KY=F4(J)+KY
   NEXT J
   J1 = P1(0)
   J2 = P2(0)
100 GOSUB 320
110 KH(0) = -X1/Y1
   K1 = Y + KH(0)*X
   VE(0)=KY/(P1(0)+P2(0))
```

```

GOTO 120
VE(0) = K1/(KH(0))
120 PRINT "VOLUME DE EQUIVALENCIA PARA HCL"; VE(0)
130 FOR K = 1 TO N1
  PRINT "VALORES DE N1 E N2 PARA HA"; K
  INPUT P1(K),P2(K)
  FOR J = P1(K) TO P1(K)+P2(K)
    F2(K,J) = (H1(J)-H2(J))*(VO+V(J))*(KH(K)+H1(J))/CB
    F2(K,J) = (V(J)-VE(0))*H1(J)+(VE(K-1)-VE(0))*KH(K)+F2(K,J)
    A(K,J)=KH(K)/(KH(K)+H1(J))
    F5(J)=0
    IF K = 1 THEN 135 ELSE 134
134 FOR I = 1 TO K-1
  A(I,J)=KH(I)/(KH(I)+H1(J))
  F6(I,J)=0
  F6(I,J)=(VE(I)-VE(I-1))*A(I,J)*(KH(K)+H1(J))
  F5(J)=F6(I,J) + F5(J)
  NEXT I
135 F9(K,J) = F2(K,J)-F5(J)
  F8(J) = F9(K,J)
  NEXT J
  J1 = P1(K)
  J2 = P2(K)
140 GOSUB 330
  KH(K) = -X1/Y1
  VE(K) = (Y+KH(K)*X)/KH(K)
150 PRINT "VOLUME DE EQUIVALENCIA PARA HA"; K; "="; VE(K)
  PRINT "CONSTANTE DE DISSOCIA AO PARA HA"; K; "="; KH(K)
  NEXT K
170 PRINT "ENTRE COM VALORES DE N1,...;NN"
180 FOR I = 0 TO N1
  PRINT "PARA HA"; I;
  INPUT P1(I),P2(I)
  PRINT P1(I),P2(I)
  NEXT I
  E = 0
190 FOR I = 0 TO N1
  SX(I) = VE(I)
  NEXT I

```

```

200 FOR J = P1(0) TO P1(0)+P2(0)
    F8(J) = 0
    F1(J) = 0
    F4(J) = (H1(J)-H2(J))*(VO+V(J))
    FOR I = 1 TO N1
        A(I,J) = KH(I)/(KH(I)+H1(J))
        Y(I,J) = (VE(I)-VE(I-1))*CB*A(I,J)
        F1(J) = F1(J) + Y(I,J)
    NEXT I
    F8(J) = F4(J)-F1(J)
NEXT J
J1 = P1(0)
J2 = P2(0)
210 GOSUB 330
    KH(0) = -X1/Y1
    K1(0) = Y+KH(0)*X
    VE(0) = K1(0)/(KH(0))
    R(0) = R
220 FOR I = 1 TO N1
    FOR J = 1 TO N2
        F2(I,J) = (H1(J)-H2(J))*(VO+V(J))*(KH(I)+H1(J))/CB+(V(J)-VE(0))*H1(J)
230 IF I = 1 THEN 240 ELSE 235
235 F2(I,J) = (VE(I-1)-VE(0))*KH(I)+F2(I,J)
240 NEXT J
    NEXT I
250 FOR K = 1 TO N1
    FOR J = P1(K) TO P1(K)+P2(K)
        F5(J) = 0
        FOR I = 1 TO N1
            A(I,J) = KH(I)/(KH(I)+H1(J))
            IF I = K THEN 260 ELSE 255
255 F6(I,J) = (VE(I)-VE(I-1))*A(I,J)*(KH(K)+H1(J))
            F5(J) = F6(I,J)+F5(J)
260 NEXT I
        F9(K,J) = F2(K,J) - F5(J)
        F8(J) = F9(K,J)
    NEXT J
    J1 = P1(K)
    J2 = P2(K)

```



```

270 GOSUB 330
    KH(K) = -X1/Y1
    K1(K) = Y+KH(K)*X
    VE(K) = K1(K)/KH(K)
    R(K) = R
NEXT K

280 PRINT "*****"
290 FOR I = 0 TO N1
    PRINT "PARA HA"; I,VE(I),ABS(SCI)-VE(I))/VE(I),KH(I),E
NEXT I
E = E + 1
FOR I = 1 TO N1
    IF ABS(SCI)-VE(I))/VE(I) > 0.00001 GOTO 190
NEXT I

300 A$ = "###.###      ##.##      ##.###^^^      ##.###^^^      ##.###^^^
PRINT TAB(20); D$
PRINT TAB(20); "PARA HCL"
PRINT "VOLUME          pH          FG. MODIF          FG. AJUST          DESVI O
FOR J = P1(0) TO P1(0)+P2(0)
    Y5 = -V(J)*KH(0)+K1(0)
    Y6 = (F8(J)-Y5)*100/Y5
    PRINT USING A$; V(J),H(J),F8(J),Y5,Y6
NEXT J

B$ = "###.###      ##.###^^^      ##.#####      ##.###^^^      "
PRINT "    VHCL          CHCL          R          INCL. FHCL "
CL = (CB*VE(0))/VO
PRINT USING B$; VE(0),CL,R(0),KH(0)
C$ = "###.###      ##.###^^^      ##.###      ##.###^^^      ##.#####
310 FOR K = 1 TO N1
    PRINT TAB(20); "PARA HA"; K
    PRINT "N1="; P1(K); "N2="; P2(K)
    PRINT "VOLUME          pH          FG. MODIF          FG. AJUST          DESVI
    FOR J = P1(K) TO P1(K)+P2(K)
        Y5 = -V(J)*KH(K)+K1(K)
        Y6 = (F9(K,J)-Y5)*100/Y5
        PRINT USING A$; V(J),H(J),F9(K,J),Y5,Y6
    NEXT J
    PKA = -LOG(KH(K))/LOG(10)
    CH = ((VE(K)-VE(K-1))*CB)/VO

```

```

PRINT "      VHA      CHA      PKA      KHA      R "
PRINT USING C$; VECK)-VECK-1),CH,PKA,KHCK),RCK)
NEXT K
PRINT "NUMERO DE INTERACOES="; E
INPUT "DESEJA REVER OS RESULTADOS";I$
IF I$ = "s" GOTO 300
END
320 X=0
Y=0
FOR J = J1 TO J1+J2
Y = Y+F3(J)
X = X+V(J)
NEXT J
X = X/(J2+1)
Y = Y/(J2+1)
X1 = 0
Y1 = 0
FOR J = J1 TO J1+J2
X1 = X1 + (V(J)-X)*F3(J)
Y1 = Y1 + (V(J)-X)^2
NEXT J
RETURN
330 Y=0
X=0
FOR J = J1 TO J1+J2
Y = Y + F8(J)
X = X + V(J)
NEXT J
X = X/(J2+1)
Y = Y/(J2+1)
X1 = 0
Y1 = 0
X2 = 0
Y2 = 0
Y3 = 0
FOR J = J1 TO J1+J2
X1 = X1 + (V(J)-X)*(F8(J)-Y)
Y1 = Y1 + (V(J)-X)^2
Y2 = Y2 + (F8(J)-Y)^2

```

Y3 = Y3 + (V(J)-X)*(F8(J)-Y)

NEXT J

X4 = Y1*Y2

R = Y3/SQR(X4)

RETURN

2800 DATA 29.00,0.13421,1.9907e-14

DATA 1E-2,1E-4,1E-7,1E-8,1E-9,1E-10

REM TIT (2) 19/08/87 ACIDO HUMICO CENA

DATA 0.0,1.85699,0.1,1.86372,0.2,1.87213,0.3,1.87886,0.4,1.88727

DATA 0.5,1.89401,0.6,1.90242,0.705,1.91084,0.8,1.91757,0.9,1.92599

DATA 1.0,1.93272,1.1,1.94282,1.2,1.94956,1.3,.95798,1.4,1.9664

DATA 1.5,1.9765,1.6,1.98493,1.7,1.99335,1.8,2.00177,1.9,2.0102

DATA 2.0,2.01862,2.1,2.02873,2.2,2.03715,2.3,2.04558,2.4,2.05569

DATA 2.5,2.06412,2.6,2.07423,2.7,2.08266,2.8,2.09277,2.9,2.1012

DATA 3.02,2.1113,3.1,2.12143,3.2,2.13155,3.3,2.14167,3.4,2.15178

DATA 3.5,2.16359,3.6,2.17371,3.7,2.18383,3.8,2.19394,3.9,2.20575

DATA 4.0,2.21587,4.1,2.22768,4.2,2.23949,4.3,2.24961,4.4,2.26311

DATA 4.5,2.27492,4.6,2.28673,4.7,2.29854,4.8,2.31204,4.9,2.32385

DATA 5.0,2.33736,5.1,2.35086,5.2,2.36436,5.3,2.37786,5.4,2.39137

DATA 5.5,2.40656,5.6,2.42175,5.7,2.43694,5.8,2.45214,5.9,2.46733

DATA 6.0,2.48422,6.1,2.49942,6.2,2.5163,6.3,2.53488,6.4,2.55176

DATA 6.5,2.57034,6.6,2.59061,6.7,2.6092,6.8,2.62945,6.9,2.65141

DATA 7.0,2.67168,7.05,2.6835,7.1,2.69363,7.15,2.70715,7.2,2.71728

DATA 7.25,2.72911,7.3,2.74093,7.4,2.76627,7.45,2.77979,7.5,2.7933

DATA 7.55,2.80513,7.6,2.82033,7.65,2.83385,7.7,2.84906,7.75,2.86257

DATA 7.8,2.87947,7.85,2.89467,7.9,2.90988,7.95,2.92509,8.0,2.94367

DATA 8.05,2.96226,8.1,2.97916,8.15,2.99774,8.2,3.01633,8.25,3.03661

DATA 8.3,3.05689,8.35,3.07717,8.4,3.10082,8.45,3.12279,8.5,3.14476

DATA 8.55,3.17011,8.6,3.19546,8.65,3.2225,8.7,3.24954,8.75,3.27827

DATA 8.8,3.30531,8.85,3.33742,8.9,3.37122,8.95,3.40502,9.0,3.442

DATA 9.05,3.47939,9.1,3.51826,9.15,3.55883,9.2,3.60446,9.22,3.62136

DATA 9.24,3.63996,9.26,3.65686,9.28,3.67714,9.3,3.69573,9.32,3.71601

DATA 9.34,3.7363,9.36,3.75489,9.38,3.77517,9.4,3.79546,9.42,3.81743

DATA 9.44,3.8394,9.46,3.86138,9.48,3.88504,9.5,3.90701,9.52,3.92899

DATA 9.54,3.95265,9.56,3.978,9.58,3.99998,9.6,4.02533,9.62,4.04899

DATA 9.64,4.07435,9.66,4.09632,9.68,4.12168,9.7,4.14703,9.72,4.1707

DATA 9.74,4.19605,9.76,4.21971,9.78,4.24507,9.8,4.27042,9.82,4.29409

DATA 9.84,4.31944,9.86,4.3448,9.88,4.36677,9.9,4.39213,9.92,4.41579

DATA 9.94,4.43945,9.96,4.46143,9.98,4.48509,10,4.50707,10.02,4.52904

DATA 10.04,4.55102,10.06,4.57299,10.08,4.59496,10.1,4.61694
 DATA 10.12,4.63891,10.14,4.6592,10.16,4.67948,10.18,4.69977
 DATA 10.2,4.71836,10.22,4.73864,10.24,4.75724,10.26,4.77583
 DATA 10.28,4.79442,10.3,4.81302,10.32,4.83161,10.34,4.8502
 DATA 10.36,4.8688,10.38,4.8857,10.4,4.9026,10.42,4.91951
 DATA 10.44,4.93641,10.46,4.95162,10.48,4.96853,10.5,4.98374
 DATA 10.52,4.99895,10.54,5.01586,10.56,5.03107,10.58,5.04628
 DATA 10.6,5.06149,10.65,5.09868,10.70,5.13418,10.75,5.16968
 DATA 10.8,5.20348,10.85,5.2356,10.93,5.28631,10.95,5.29814,11,5.32688
 DATA 11.05,5.35561,11.1,5.38266,11.15,5.4097,11.2,5.43675,11.25,5.4621
 DATA 11.3,5.48746,11.35,5.51112,11.4,5.53648,11.45,5.55845,11.5,5.5821
 DATA 11.55,5.60409,11.6,5.62606,11.65,5.64808,11.7,5.67001,11.75,5.6903
 DATA 11.8,5.71058,11.85,5.72918,11.9,5.75115,11.95,5.76974,12,5.79003
 DATA 12.05,5.80862,12.1,5.82891,12.15,5.8475,12.2,5.86609,12.25,5.88469
 DATA 12.3,5.90328,12.35,5.92187,12.4,5.93878,12.45,5.95737,12.5,5.97427
 DATA 12.55,5.99118,12.6,6.00977,12.65,6.02667,12.7,6.04189,12.75,6.0587
 DATA 12.8,6.07569,12.85,6.0926,12.9,6.10781,12.95,6.12471,13,6.13993
 DATA 13.05,6.15683,13.1,6.17373,13.15,6.18895,13.2,6.20416,13.25,6.2210
 DATA 13.30,6.23628,13.35,6.2498,13.4,6.2667,13.45,6.28191,13.5,6.29713
 DATA 13.55,6.31234,13.6,6.32755,13.65,6.34277,13.7,6.35629,13.75,6.3715
 DATA 13.8,6.38671,13.85,6.40193,13.9,6.41714,13.95,6.43235,14,6.44588
 DATA 14.05,6.46109,14.1,6.4763,14.15,6.49152,14.2,6.50673,14.25,6.52025
 DATA 14.3,6.53546,14.35,6.55068,14.4,6.5642,14.45,6.57941,14.5,6.59'63
 DATA 14.55,6.60984,14.6,6.62505,14.65,6.64026,14.7,6.65548,14.75,6.6706
 DATA 14.8,6.6859,14.85,6.69943,14.9,6.71633,14.95,6.73154,15,6.74576
 DATA 15.05,6.76197,15.1,6.77887,15.15,6.79408,15.2,6.8093,15.25,6.826
 DATA 15.3,6.8431,15.35,6.86001,15.4,6.87691,15.45,6.89381,15.5,6.91072
 DATA 15.55,6.92762,15.6,6.9445,15.65,6.96312,15.7,6.9817,15.75,7.00031
 DATA 15.8,7.0189,15.85,7.0358,15.9,7.05609,15.95,7.0747,16,7.09496
 DATA 16.05,7.11525,16.1,7.13722,16.15,7.15751,16.2,7.17948,16.25,7.1997
 DATA 16.3,7.22343,16.35,7.2454,16.4,7.26907,16.45,7.29273,16.5,7.3164
 DATA 16.55,7.34175,16.601,7.36711,16.65,7.39246,16.7,7.41951
 DATA 16.75,7.44655,16.8,7.47529,16.85,7.50402,16.9,7.53276,16.95,7.5614
 DATA 17,7.59023,17.05,7.62235,17.1,7.6545,17.15,7.68658,17.2,7.7187
 DATA 17.25,7.75081,17.3,7.78631,17.35,7.82012,17.4,7.85561,17.45,7.8921
 DATA 17.5,7.92999,17.55,7.96717,17.6,8.00605,17.65,8.04493,17.7,8.0855
 DATA 17.75,8.12607,17.8,8.16832,17.85,8.21227,17.9,8.25791,17.95,8.3031
 DATA 18,8.35257,18.05,8.40159,18.1,8.45399,18.15,8.50639,18.2,8.56217
 DATA 18.25,8.61964,18.3,8.6788,18.35,8.73966,18.4,8.80558,18.45,8.8715

DATA 18.5,8.93573,18.55,9.00186,18.6,9.0642,18.65,9.12167,18.7,9.17576
 DATA 18.75,9.22478,18.8,9.26873,18.85,9.3093,18.9,9.34818,18.95,9.38367
 DATA 19,9.41917,19.05,9.45129,19.1,9.4834,19.15,9.51552,19.2,9.54425
 DATA 19.25,9.57299,19.3,9.60342,19.35,9.63553,19.4,9.66765,19.45,9.69807
 DATA 19.5,9.73019,19.55,9.75893,19.6,9.79611,19.65,9.83161,19.7,9.87049
 DATA 19.75,9.90768,19.8,9.94993,19.85,9.9905,19.9,10.0311,19.95,10.075
 DATA 20,10.1173,20.05,10.1612,20.1,10.195,20.15,10.2322,20.2,10.2711
 DATA 20.25,10.3066,20.3,10.3421,20.35,10.3708,20.4,10.4029,20.45,10.4334
 DATA 20.5,10.4621,20.55,10.4908,20.6,10.5145,20.65,10.5399,20.7,10.5652
 DATA 20.75,10.5889,20.8,10.6125,20.85,10.6345,20.9,10.6565,20.95,10.6768
 DATA 21,10.6971,21.05,10.7157,21.1,10.7342,21.15,10.7528,21.2,10.7697
 DATA 21.25,10.7883,21.3,10.8052,21.35,10.8221,21.4,10.8374,21.45,10.8543
 DATA 21.5,10.8695,21.6,10.8999,21.7,10.9303,21.8,10.9574,21.9,10.9844
 DATA 22,11.0098,22.1,11.0344,22.2,11.0571,22.3,11.0808,22.4,11.1011
 DATA 22.5,11.123,22.6,11.145,22.7,11.1653,22.8,11.1839,22.9,11.2042
 DATA 23,11.2228,23.1,11.2397,23.2,11.2566,23.3,11.2752,23.4,11.2904
 DATA 23.5,11.3073,23.6,11.3225,23.7,11.3377,23.8,11.3529,23.9,11.3681
 DATA 24,11.3816