

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

“Este exemplar corresponde a redação final da tese defendida por Marco Tadeu Grassi e aprovado pela comissão julgadora”.

Campinas, 15 de março de 1990

Oswaldo E.S. Godinho

Prof. Dr. Oswaldo E.S. Godinho

INTRODUÇÃO DE UM NOVO INDICADOR TERMOMÉTRICO
NAS TITULAÇÕES DE BASES E ESTUDO DE
PROCEDIMENTOS TITULOMÉTRICOS PARA A
DETERMINAÇÃO DA ACIDEZ DE PETRÓLEO

TESE DE MESTRADO

MARCO TADEU GRASSI

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

CAMPINAS

-1990-

Aos meus pais,

Nelson e Teresinha.

Aos meus tios,

Antonio (em memória), Pedro e Maria.

À Vera.

AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Godinho, pela orientação dedicada, amizade e incentivo.
- Aos Profs. Aleixo e Graciliano, pela colaboração prestada durante todo o trabalho.
- Ao Prof. Célio, pelo incentivo, apoio e confiança durante minhas atividades como monitor.
- Ao amigo Ivo, pelas discussões, sugestões e auxílio na revisão do texto.
- Em especial ao Tuti, Cabo, Bill, Jarbas, Tuca e Márcia, grandes amigos.
- Aos companheiros do laboratório, pela convivência sempre alegre e agradável.
- À Vera, pela ajuda na "datilografia".
- Ao Laurindo, pela reprodução e encadernação da tese.
- Ao CNPq, FAPESP e UNICAMP, pelo suporte financeiro.
- À Cecília, companheira durante boa parte da realização deste trabalho.
- A todos os meus amigos...

RESUMO

INTRODUÇÃO DE UM NOVO INDICADOR TERMOMÉTRICO NAS TITULAÇÕES DE BASES E ESTUDO DE PROCEDIMENTOS TITULOMÉTRICOS PARA A DETERMINAÇÃO DA ACIDEZ DE PETRÓLEO

AUTOR: Marco Tadeu Grassi

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

Investigou-se inicialmente o emprego da reação de decomposição do hidroperóxido de cumeno como indicador de ponto final na determinação de bases por titulação termométrica catalítica, utilizando-se ácido perclórico como titulante. Foi observado que quando o solvente da amostra é a mistura ácido acético-anidrido acético (92:8 v/v) apenas as bases mais fortes são determinadas. Quando o solvente é o 1,2-dicloroetano mesmo bases fracas, como cafeína, podem ser determinadas. Resultados preliminares com o titulante trifluoreto de boro eterato são também apresentados.

Na segunda parte desta tese procurou-se testar modificações no procedimento convencional usado na determinação da acidez de petróleo, por titulação potenciométrica, visando uma maior simplicidade, barateamento e facilidade de execução. Estas modificações incluem substituição dos eletrodos normalmente utilizados - vidro e calomelano - por eletrodos metálicos, uso de outros métodos para determinação do ponto final e realização automática das titulações.

Finalmente foram testados procedimentos baseados na titulação termométrica catalítica onde foi observado que, ao contrário dos métodos potenciométricos, mesmo ácidos muito fracos podem ser determinados.

ABSTRACT

THE USE OF A NEW THERMOMETRIC INDICATOR IN THE TITRATION OF BASES AND STUDIES INVOLVING SOME TITRIMETRIC PROCEDURES IN THE DETERMINATION OF PETROLEUM ACIDITY

AUTHOR: Marco Tadeu Grassi

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

The use of decomposition reaction of cumene hydroperoxide as end point indicator in the titration of bases by catalytic thermometric titrimetry, using perchloric acid as titrant, was investigated. When the sample solvent is a mixture of 92:8 (v/v) acetic acid-acetic anhydride only strong bases can be determined. In 1,2-dichloroethane however, even weak bases such as caffeine can be determined. Some preliminary results using boron trifluoride as titrant are also presented.

Modification of a conventional method used in the determination of petroleum acidity by potentiometric titration were studied. These modification, aiming simplification and execution facility, involve the substitution of usually employed electrodes - glass and saturated calomel - by metallic electrodes, automation of titrations and the use of different methods on end point determination.

Procedures based on catalytic thermometric titrimetry were also investigated. The results show that even very weak acids that are not titrated by potentiometric methods can be determined by catalytic thermometric titration.

INDICE

	página
I. OBJETIVOS	01
I.1. Utilização do hidroperóxido de cumeno como indicador de ponto final na determinação de bases por titulação termométrica catalítica	01
I.2. Determinação da acidez de petróleo	02
II. INTRODUÇÃO	05
II.1. Titulações catalíticas	05
II.1.1. Titulação termométrica catalítica	08
II.2. Titulação potenciométrica	17
II.3. Determinação da acidez de petróleo	21
III. EXPERIMENTAL	25
III.1. Reagentes	25
III.2. Aparelhagem	26
III.3. Tratamento dos solventes	26
III.4. Preparação das soluções padrão	27
III.5. Procedimento	29
III.5.1. Calibração da seringa	29
III.5.2. Titulações	29
III.5.2.1. Titulação potenciométrica convencional	29
III.5.2.1. Titulação automática	30
IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
IV.1. Calibração da seringa	35

IV.2. Utilização do hidroperóxido de cumeno como indicador de ponto final na determinação de bases por titulação termométrica catalítica	36
IV.3. Determinação da acidez de petróleo	47
IV.3.1. Titulação potenciométrica convencional	47
IV.3.2. Titulação potenciométrica automática	53
IV.3.3. Titulação potenciométrica automática - uso de eletrodos metálicos	57
IV.3.4. Titulação termométrica catalítica	61
V. BIBLIOGRAFIA	79

I - OBJETIVOS

I.1 - UTILIZAÇÃO DO HIDROPERÓXIDO DE CUMENO COMO INDICADOR DE PONTO FINAL NA DETERMINAÇÃO DE BASES POR TITULAÇÃO TERMOMÉTRICA CATALÍTICA

Diferentes tipos de reações indicativas têm sido utilizadas na determinação de bases por titulação termométrica catalítica: a reação entre anidrido acético e água¹⁻⁴ ou compostos orgânicos hidroxilados^{2,5,6}, a polimerização de 2-fenilpropeno⁷⁻¹⁰ e a polimerização de 2-metil-vinil-éter⁸.

Através do uso das reações mencionadas acima, bases como aminas primárias, secundárias e terciárias, uréia, amidas, carboxilatos metálicos, assim como outras substâncias básicas incluindo dimetilssulfóxido e hexametilfosforamida têm sido determinadas.

O objetivo desta etapa do trabalho foi utilizar a reação de decomposição do hidroperóxido de cumeno¹¹, catalisada por ácidos, como processo indicativo na determinação de bases por titulação termométrica catalítica. As titulações foram feitas empregando-se um ácido de Bronsted, o ácido perclórico, ou um ácido de Lewis, o trifluoreto de boro eterato, como titulantes. Como solvente de titulação utilizou-se 1,2-dicloroetano e uma mistura composta por ácido acético e anidrido acético na proporção

92:8 (v/v).

Foram estudados os efeitos de vários fatores, tais como solvente, titulante e quantidade do indicador termométrico empregada, sobre a estequiometria obtida nas titulações de várias bases.

1.2 - DETERMINAÇÃO DA ACIDEZ DE PETRÓLEO

A determinação da acidez de petróleo apresenta grande interesse, uma vez que a mesma pode contribuir consideravelmente para a corrosão provocada pelo óleo no decorrer do processo de refinação¹².

No petróleo podem ser encontrados ácidos fortes, fracos e muito fracos. A presença de ácidos fortes resulta geralmente de processos envolvidos com os métodos de produção, como por exemplo a acidificação dos poços com ácido clorídrico. Quanto aos ácidos fracos e muito fracos, têm-se uma variedade de compostos, tais como ácidos carboxílicos, fenóis, ésteres, lactonas, resinas, sais de metais pesados e amônio¹³.

Nesse sentido, um dos objetivos deste trabalho consiste em comparar alguns dos diferentes métodos existentes para a determinação da acidez em petróleo quanto a exatidão e facilidade de aplicação. Com este mesmo objetivo foram também realizadas modificações nos procedimentos de métodos existentes, assim como

foram testados novos métodos. Para tanto o método de determinação da acidez de petróleo utilizado pela Petrobrás¹⁴ foi tomado como referência, para posterior comparação.

O método empregado pela Petrobrás¹⁴ faz uso da titulação potenciométrica convencional e a determinação do ponto final é feita graficamente, utilizando-se a curva em que se toma o pH em função do volume de titulante.

Tendo em vista que a determinação da acidez de petróleo é uma análise de rotina no âmbito de uma refinaria, procurou-se investigar a utilização da titulação potenciométrica automática (adição contínua de titulante e registro automático da curva de titulação) de maneira a se obter um aumento na velocidade das análises. Também foram estudadas formas alternativas na localização do ponto final das titulações, como por exemplo a obtenção da curva de titulação na forma de primeira derivada.

Outro aspecto que mereceu atenção foi a investigação do uso de eletrodos metálicos, mais precisamente o de aço inox como eletrodo indicador e de níquel-cromo como eletrodo de referência. Suas utilizações estão baseadas no fato de serem uma opção de baixo custo, que podem substituir satisfatoriamente o eletrodo indicador de vidro e os eletrodos de referência de calomelano ou prata-cloreto de prata, mais frequentemente utilizados nas titulações em meio não-aquoso.

Além da titulação potenciométrica, as titulações catalíticas com detecção termométrica do ponto final (titulação

termométrica catalítica) também foram utilizadas na determinação da acidez de petróleo. Nesta etapa do trabalho realizou-se um estudo visando comparar os resultados obtidos para o índice de acidez em função dos diferentes procedimentos utilizados. Dentro da titulação termométrica catalítica foram empregadas diferentes combinações de indicadores termométricos e solventes de forma a se observar a influência destes fatores sobre os resultados obtidos para o índice de acidez.

A titulação termométrica catalítica foi utilizada por se tratar de um método simples, de baixo custo e de poder ser realizada, também automaticamente.

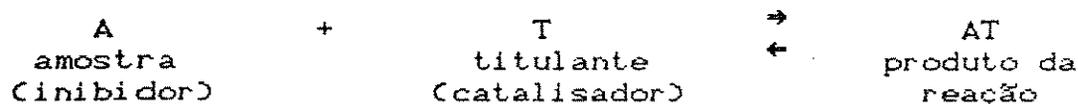
II - INTRODUÇÃO

II.1 - TITULAÇÕES CATALÍTICAS

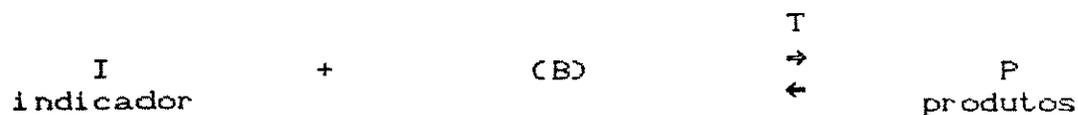
A indicação do ponto final de titulações tem sido uma importante área de pesquisa na análise titulométrica^{15, 16}. Embora o uso de alguns efeitos catalíticos em titulometria sejam conhecidos a bastante tempo, pouco mais que um quarto de século nos separa da primeira publicação de um método titulométrico de determinação do ponto final baseado numa reação catalítica¹⁷.

As chamadas titulações catalíticas estão fundamentadas nos seguintes princípios^{18, 19}:

a. reação determinativa:



b. reação indicativa:



Na primeira etapa, chamada reação determinativa, o titulante reage estequiometricamente com a amostra. Quando a reação determinativa se completa, o excesso de titulante presente

catalisa uma reação do indicador termométrico, na etapa conhecida como reação indicativa, provocando assim uma brusca variação no parâmetro medido (potencial, temperatura, pressão, etc). É importante notar que a reação determinativa deve inibir o processo indicativo, e deve se processar mais rapidamente que a reação indicativa, de forma a consumir todo o titulante. A figura II.1 apresenta uma curva típica das titulações catalíticas.

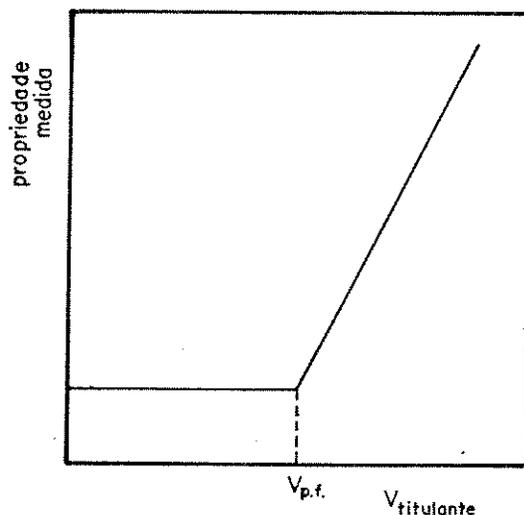


Figura II.1 - Curva típica de uma titulação catalítica

As titulações catalíticas têm sido aplicadas às volumetrias de complexação, precipitação, neutralização e oxi-redução. Quanto a determinação do ponto final, esta pode ser

visual, fotométrica, potenciométrica, condutométrica, fluorimétrica, amperométrica, biamperométrica e termométrica.

O número de publicações relacionado com a determinação do ponto final nas análises titulométricas mostra um crescente interesse na utilização de métodos que empregam reações catalíticas. A revista *Analytical Chemistry* tem dedicado uma atenção especial a estes métodos nas revisões bienais sobre "Determinações cinéticas e alguns aspectos cinéticos da química analítica"²⁰⁻²⁴.

Erdey e Buzás¹⁷ foram os primeiros pesquisadores a publicarem, em 1960, um trabalho sobre titulações catalíticas. Eles utilizaram as reações entre lucigenina e H_2O_2 e luminol e H_2O_2 como indicadores do ponto final na titulação de EDTA com Cu^{2+} . Este trabalho foi influenciado pelos estudos desenvolvidos por Moldvai²⁵ que, cerca de 20 anos antes, estudou a aplicação da quimioluminescência na química analítica.

Em 1963 Yatsimirskii e Fedorova²⁶ descreveram um método para a determinação de pequenas quantidades (μg) de prata no qual a espécie I^- participava como catalisador da reação indicativa $Ce(IV)-As(III)$ em meio ácido.

A possibilidade de determinação catalítica do ponto final, em titulações termométricas contínuas de bases com ácido perclórico em ácido acético, foi introduzida por Kelly e Hume²⁷ em 1964. Eles empregaram o efeito do calor de reação entre anidrido acético e pequena quantidade de água presente na solução. Esta

reação é catalisada pelo excesso de ácido perclórico. No entanto, os autores não exploraram o efeito do aumento de temperatura na determinação do ponto final. Considera-se por esta razão o trabalho publicado por Vaughan e Swithenbank²⁸, onde a acetona é utilizada como solvente e "indicador entalpimétrico" na titulação de ácidos com KOH em iso-propanol, como pioneiro em titulação termométrica catalítica.

II.1.1 - TITULAÇÃO TERMOMÉTRICA CATALÍTICA (TTC)

A titulação termométrica é um dos métodos com maior possibilidade de aplicação na análise titulométrica. Pode ser empregada na análise de substâncias em meios incolores e coloridos, assim como em misturas homogêneas ou não.

Na titulação termométrica catalítica a detecção do ponto final é de especial interesse, visto que não se utiliza o efeito calorífico da reação estequiométrica mas sim o efeito da reação catalítica indicativa. Por exemplo, reações de polimerização de substâncias orgânicas podem gerar um aumento de temperatura da ordem de 10° C ou mais²⁹, enquanto que na titulação termométrica a variação de temperatura é da ordem de 0,01 a 1° C. Outro aspecto importante, que diferencia as titulações termométrica e termométrica catalítica, é que a variação de temperatura nesta última não depende da quantidade de amostra titulada, sendo função

apenas da quantidade de indicador termométrico utilizado³⁰.

A aparelhagem utilizada na titulação termométrica catalítica pode ser vista na figura II.2. A temperatura é medida através de um termistor conectado a uma ponte de Wheatstone e registrador. O titulante é adicionado continuamente por uma bureta de vazão constante.

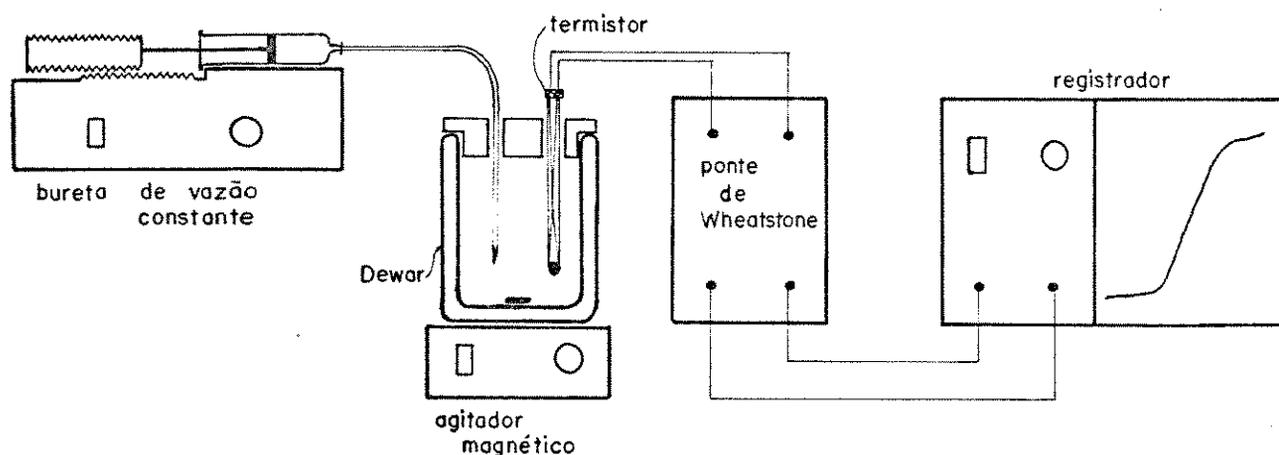


Figura II.2 - Esquema da aparelhagem utilizada na titulação termométrica catalítica.

Uma agitação eficiente é essencial na titulação termométrica catalítica, para prevenir uma possível concentração localizada do titulante, o que pode causar uma iniciação prematura

da reação indicativa.

Desde que na titulação termométrica convencional a variação da temperatura durante a titulação é pequena, emprega-se normalmente um frasco Dewar para que possíveis perdas de calor sejam minimizadas. Além disto, o titulante e o titulado devem estar na mesma temperatura e o calor de mistura entre ambos deve ser o menor possível, o que praticamente exige que o solvente seja o mesmo para as duas espécies.

Quanto a titulação termométrica catalítica, em função da variação de temperatura ser bastante grande no ponto final, um frasco Dewar não prateado pode ser empregado. Caso não haja necessidade de uma precisão elevada, este pode ser substituído por um béquer comum³¹. Uma pequena diferença de temperatura entre titulante e titulado também é admitida, sem que haja prejuízo na curva de titulação obtida e, finalmente, os solventes do titulante e amostra não precisam ser os mesmos.

A titulação termométrica catalítica tem sido utilizada principalmente nas volumetrias de neutralização, normalmente efetuadas em meio não-aquoso ou parcialmente aquoso.

Na determinação de ácidos, cujas reações indicativas são catalisadas por bases (hidróxidos de amônio quaternário, alcoóxidos de potássio ou hidróxido de potássio alcoólico) são frequentemente utilizados os seguintes indicadores:

a. acetona^{28, 32}: dimerização,

b. aldeídos (acetaldeído³³, formaldeído e outros³⁴): condensação aldólica,

c. cetonas cíclicas (butanona, pentanona, hexanona, heptanona³⁵): condensação aldólica,

d. acrilonitrila^{36,37}: polimerização e cianoetilação.

Na determinação de bases, cujas reações indicativas são catalisadas por ácidos, utilizam-se normalmente os seguintes indicadores:

a. anidrido acético e água¹,

b. anidrido acético e álcoois ou fenóis^{5,38},

c. α -metil-estireno⁸, ésteres cíclicos e acetais³⁹: polimerização catiônica,

d. iso-butil-vinil-éter⁸: polimerização catiônica.

Nas tabelas II.1 e II.2 são mostrados alguns exemplos de aplicações da titulação termométrica catalítica.

TABELA II.1 - Titulação de ácidos e substâncias ácidas.

ácidos e substâncias ácidas	indicador	titulante	solvente da amostra	ref.
ácidos carboxílicos; fenóis; imidas; nitro compostos aromáticos; tióis; tioamidas; óleos combustíveis	acetona	KOH	benzeno, piridina	28, 40, 36, 41, 42, 43, 44
ácidos bórico, fosfórico; ácidos carboxílicos; aminoácidos; ceto enóis	acetaldeído	KOH	água	45
ácidos carboxílicos; fenóis; imidas; ceto-enóis; sulfanilinas; resorcinol	acrilonitrila	KOH Bu ₄ NOH	solvente dipolar aprótico	36, 41, 46, 47, 42, 48, 44
sol. aquosas de ácidos benzóico, oxálico, fosfórico, bórico; fenol; aminoácidos; resorcinol	acrilonitrila	KOH	DMSO-água	49

Na titulação termométrica catalítica, tanto a forma da curva de titulação quanto o resultado obtido variam dependendo do indicador termométrico, titulante e solvente do titulado empregados. Na titulação do resorcinol⁵⁰ com KOH 0,5 M em iso-propanol, por exemplo, a utilização de um solvente da amostra contendo até 10% (V/V) de um solvente dipolar aprótico (DMF) possibilita que sejam determinados dois grupos ácidos enquanto que a utilização de uma quantidade superior do solvente dipolar aprótico, 75% (V/V), faz com que apenas um grupo ácido seja determinado. De maneira semelhante, na titulação de

TABELA II.2 - Titulação de bases.

bases	indicador	titulante	solvente da amostra	ref.
alquil e aminas terciárias heterocíclicas; carboxilatos de sódio e de potássio	anidrido acético + água	HClO ₄	ácido acético, anidrido acético, nitrometano	2,5 3
alquil e aminas terciárias heterocíclicas; uréia; carboxilatos de sódio, de potássio, de cálcio e de cobalto	anidrido acético + compostos orgânicos hidroxilados	HClO ₄	anidrido acético, 1-2 dicloroetano e nitrometano	2,5
aminas primárias, secundárias, terciárias e heterocíclicas; amino-ácidos; catecolaminas; alcalóides e DMSO	2-fenilpropeno	HClO ₄	tolueno, acetona, ácido acético, nitroetano, 1,2-dicloroetano	7,8 10,47
aminas primárias, secundárias, terciárias e heterocíclicas; DMSO; hexametilfosforamida	iso-butilvinil-éter	BF ₃ Et ₂ O	tolueno, acetona, ácido acético, nitroetano, 1,2-dicloroetano	8

hidroquinona⁵⁰ quando se utiliza 1,0 ml de acrilonitrila e 0,5 ml de dimetilssulfóxido dois grupos ácidos são determinados. Por outro lado, quanto se emprega 3,5 ml de acrilonitrila e 0,5 ml de dimetilssulfóxido, apenas um grupo ácido é obtido.

Estes aspectos demonstram a importância da escolha adequada do indicador termométrico, solvente de titulação, assim como do titulante, para que resultados coerentes possam ser obtidos. No entanto, esta escolha tem sido feita, frequentemente,

mais com base em fundamentos experimentais e metodológicos desenvolvidos do que considerando aspectos teóricos relativos à técnica.

Assim como a escolha de reagentes adequados, a localização do ponto final das titulações também tem sido feita empiricamente, de diversas maneiras^{15,21-24}. A figura II.3 mostra uma curva típica obtida na titulação de ácido benzóico, com as formas de localização do ponto final.

Quando se determina o ponto final da titulação logo que tem início o aumento de temperatura (1-início do aquecimento) leva-se em consideração o argumento de que a reação indicativa do ponto final se processa assim que o titulante está presente em pequeno excesso. Os outros dois pontos, tomados como intersecção das tangentes traçadas nos dois "braços" da curva de titulação (2-extrapolação) ou como o ponto no qual a tangente traçada no "braço" relativo à reação indicativa deixa de coincidir com a curva (3-tangente), baseiam-se no pressuposto de que as reações de neutralização e de indicação ocorrem simultaneamente nas proximidades do ponto final da titulação. Fica claro, através do exposto, que a localização do ponto final em TTC depende da amostra titulada, do solvente, do titulante, do indicador termométrico e da forma da curva de titulação obtida.

Mottola⁵¹, em 1969, foi o primeiro a descrever de maneira simplificada um tratamento matemático que considerava algumas expressões gerais envolvidas nas titulações catalíticas. Em 1971

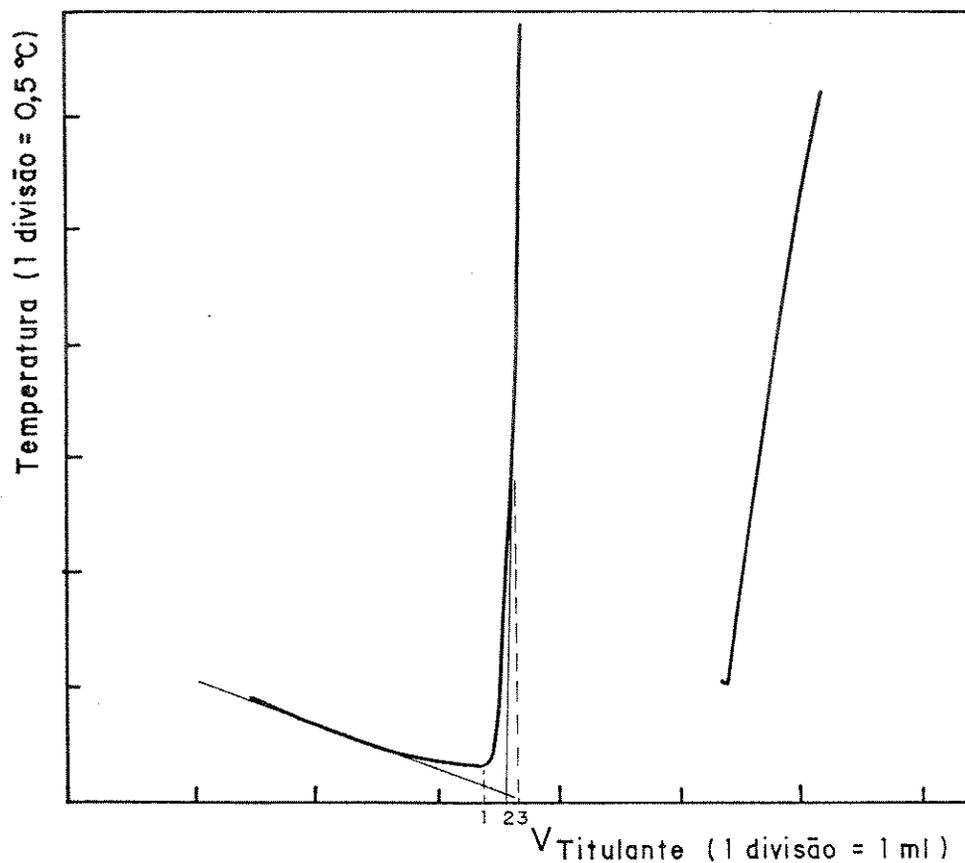


Figura II.3 - Localização do ponto final em TTC. Titulações de 10,75 mg de ácido benzóico em 10,0 ml de piridina e 1,0 ml de acrilonitrila, e do branco nas mesmas condições.

Goizman⁵² derivou equações para curvas de titulação termométrica catalítica, mas seu trabalho se restringia a adição volumétrica de titulante e não considerava as variações do volume durante a titulação.

Finalmente, a partir de 1984 surgiram algumas contribuições mais elaboradas à teoria das titulações catalíticas abordando as volumetrias de complexação⁵³, precipitação, oxi-redução⁵⁴ e neutralização^{55,56}.

Para o desenvolvimento da teoria, algumas simplificações foram feitas nas expressões matemáticas, considerando-se os seguintes argumentos: (1) o titulante é adicionado a uma solução idealmente agitada; (2) variações de temperatura que ocorrem durante a titulação não afetam a cinética e termodinâmica das reações; (3) a reação indicativa tem um tempo de indução desprezível; (4) a reação determinativa é extremamente rápida, não sendo considerada nos cálculos; e (5) variações no parâmetro monitorado causados durante a reação determinativa são insignificantes frente as variações que ocorrem durante a reação indicativa.

Mais recentemente, em 1989, foram apresentados estudos sobre a aplicação de computadores na determinação do ponto final em titulações catalíticas⁵⁷. Neste trabalho os autores utilizam o computador na busca de um procedimento ótimo na localização do ponto final, considerando os diversos métodos existentes, como por exemplo o da extrapolação dos "braços" lineares das curvas e das tangentes horizontal e vertical das mesmas. Posteriormente estes métodos foram comparados com aqueles obtidos experimentalmente, apresentando bons resultados.

É sabido no entanto, que no caso das titulações em meio

não-aquoso, a reação de neutralização não pode ser considerada instantânea quando comparada a reação indicativa. Isto comprova o fato da escolha correta de solvente e indicador termométrico ser feita, ainda hoje de maneira empírica, em função das cinéticas das reações determinativas e indicativas serem dependentes do solvente e indicador termométrico utilizados.

Neste sentido, muitos esforços ainda deverão ser realizados objetivando-se um desenvolvimento mais aprimorado da teoria das titulações catalíticas.

II.2 - TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA

A potenciometria é o método mais importante no acompanhamento das titulações em meio não aquoso. Sua aplicação não se restringe, nos dias atuais, apenas a indicação do ponto final da titulação de ácidos e bases fracas e a diferenciação na análise de misturas de substâncias. A curva de titulação potenciométrica permite acompanhar detalhadamente o curso de reações entre titulante e titulado, oferecendo uma base sólida para a interpretação da reação em questão. Além de estudos relacionados com o equilíbrio ácido-base num sistema de solventes, podem ser obtidas informações acerca das estruturas de compostos de interesse⁵⁸.

Esta nova função da potenciometria nasceu,

principalmente, do conhecimento avançado do comportamento ácido-base de substâncias em solventes não-aquosos, da construção de melhores eletrodos e finalmente dos avanços conquistados na área da instrumentação⁵⁸.

Os eletrodos utilizados em meio não-aquoso são normalmente os mesmos empregados em água, embora devam ser manuseados de maneira diferente. Alguns deles, por exemplo o de quinidrona e hidrogênio, foram os primeiros a serem utilizados na potenciometria em meio não-aquoso⁵⁹⁻⁶¹. Com o passar do tempo, eles foram substituídos por outros eletrodos, em particular o eletrodo de vidro.

O eletrodo de vidro é o eletrodo indicador mais empregado nas titulações de ácidos e bases, independentemente do solvente utilizado^{62, 63}.

No passado, acreditava-se que na titulação em meio não-aquoso havia a necessidade de condicionamento do eletrodo no solvente durante vários dias antes do seu uso. O eletrodo, uma vez condicionado, deveria ser utilizado apenas nesse solvente, evitando seu contato com a água⁶⁴. Este procedimento provocava a desidratação da membrana, manifestada pela lentidão na resposta do eletrodo.

Entretanto, a imersão do eletrodo em água por alguns minutos possibilita a reidratação da sua membrana, tornando-o assim novamente apto para as medidas em meio não-aquoso⁶⁵. Fica evidente, desta forma, que um bom funcionamento do eletrodo de

vidro em meio não-aquoso está associado a uma boa hidratação de sua membrana. Por esta razão deve-se evitar seu condicionamento em solventes orgânicos por longos períodos, exceto quando o solvente é fortemente polar⁶⁶.

Em comparação com o eletrodo de vidro, o emprego de eletrodos metálicos possui três vantagens: não requerem condicionamento, suas superfícies podem ser facilmente limpas em caso de perda de sensibilidade e possuem uma resistência elétrica bastante baixa. Seu uso em meio não-aquoso não é, entretanto, tão amplo quanto o do eletrodo de vidro, estando restrito quase que totalmente à determinação do ponto final em titulações.

Um dos eletrodos metálicos mais frequentemente utilizados é o de antimônio⁶¹, adequado especialmente para solventes fortemente alcalinos, como etilenodiamina e butilamina. Eletrodos especiais de antimônio foram construídos, apropriados para titulações potenciométricas em solventes fracamente polares, como hidrocarbonetos ou hidrocarbonetos clorados⁶⁷⁻⁶⁹. Outro eletrodo frequentemente utilizado é o de platina, não apenas em titulação ácido-base mas também em titulações de óxido-redução^{61,70}. Podem ser citados também os eletrodos de prata⁶¹, ouro⁶⁴, nióbio⁷¹, alumínio^{72,73}, arsênio, bismuto, gálio, tálio, chumbo, índio⁷² e aço inox^{74,75}.

O eletrodo de calomelano é muito utilizado como eletrodo de referência nas titulações em meio não-aquoso. No entanto, quando empregado em solventes fracamente polares nos quais o

cloreto de potássio (utilizado como eletrólito de referência) é insolúvel ou parcialmente solúvel, pode ocorrer o depósito deste sal na interface das duas fases obstruindo o diafragma de vidro sinterizado. Em consequência, a resistência elétrica deverá aumentar até a interrupção do circuito. Para prevenir esta situação, algumas modificações têm sido propostas.

A mais frequente é a substituição do eletrólito aquoso por uma solução de KCl saturada em metanol⁷⁶. Fritz⁷⁷ recomendou a utilização de uma solução de cloreto de tetrametilamônio saturada em iso-propanol. Em combinação com o eletrodo de vidro, o eletrodo modificado de calomelano gerou potenciais estáveis e reproduzíveis na titulação de ácidos em terc-butanol, iso-propanol e DMF⁷⁷.

Além do eletrodo de calomelano, o eletrodo de prata-cloreto de prata também pode ser modificado, consistindo de um fio de prata recoberto eletroliticamente por uma fina camada de cloreto de prata, imerso num solvente anidro (normalmente ácido acético ou anidrido acético) saturado com cloreto de potássio ou cloreto de lítio⁷⁸.

Um eletrodo de prata-óxido de prata imerso em solução de cloreto de tetrametilamônio saturado em iso-propanol, foi utilizado nas titulações de ácidos em diferentes tipos de solventes⁷⁸.

Em medidas realizadas em solventes não-aquosos o eletrodo de referência pode ser responsável por maiores flutuações no potencial que as atribuídas ao eletrodo indicador. Isto ocorre

com eletrodos que utilizam junções, como os eletrodos de calomelano e prata-cloreto de prata⁷⁹. Sua utilização como eletrodos em celas sem a junção é impossível, principalmente em função da formação de complexos tais como haletos de mercúrio e haletos de prata. Nestes casos, outros tipos de eletrodos podem ser empregados satisfatoriamente. Um eletrodo de ferroceno modificado foi utilizado em titulações realizadas em acetonitrila⁷⁹.

Em princípio, qualquer eletrodo indicador pode funcionar como um eletrodo de referência, desde que a atividade dos íons aos quais o eletrodo seja sensível não varie no curso da titulação. É comum a utilização de um eletrodo metálico (Sb, Pt) imerso na solução titulante, como eletrodo de referência. O contato elétrico é feito mergulhando-se a ponta da bureta na solução contendo o titulado. Eletrodos de antimônio⁸⁰ e platina^{70, 81, 82} têm sido utilizados com frequência nestas condições. Alternativas mais simples e de baixíssimo custo, como o emprego de ligas metálicas, por exemplo um fio de níquel-cromo⁸³, também têm sido empregadas com bons resultados.

II.3 - DETERMINAÇÃO DA ACIDEZ DE PETRÓLEO

A presença de componentes ácidos de ocorrência natural, em óleos crus, tem sido bastante investigada⁸⁴. Estes componentes

podem causar problemas nos processos de refinação através da criação de emulsões durante o tratamento de frações de óleos lubrificantes, além de estarem frequentemente relacionadas com a corrosão provocada pelo óleo no decorrer do processo de refinação⁸⁵.

No óleo podem estar presentes ácidos carboxílicos, fenóis, indóis e compostos contendo enxofre, entre outros. Substâncias ácidas também podem ser geradas nos métodos de produção⁸⁶.

Os óleos crus são conhecidos por conterem ácidos carboxílicos que são normalmente chamados de ácidos naftênicos. São assim chamados por serem derivados carboxílicos dos naftenos, os quais constituem uma grande proporção dos componentes dos óleos⁸⁷. Estes ácidos possuem, em sua maioria, estrutura ciclopentil, com o grupo carboxila constituindo uma cadeia lateral.

Métodos titulométricos - visuais e potenciométricos - são recomendados pelo Institute of Petroleum, IP^{88,89}, e American Society for the Testing Materials, ASTM^{90,91}, para a determinação da acidez de petróleo e produtos derivados.

Os métodos potenciométricos, mais versáteis, não apresentam problemas no caso de compostos coloridos, fornecendo resultados sobre a acidez total do óleo, expressos pelo índice de acidez (IA). A curva de titulação pode ter duas ou até três inflexões representando ácidos fortes, fracos e muito fracos.

dependendo dos solventes utilizados. Muitas vezes a grande variedade de constituintes ácidos com diferentes constantes de dissociação pode, no entanto, ser causa de discordância nos pontos finais das titulações.

Alguns pesquisadores têm se dedicado, por seu turno, a estudar métodos alternativos na determinação do índice de acidez de petróleo e derivados. Nakajima e Tanobe⁹² determinaram a acidez de asfaltos através de titulação potenciométrica utilizando hidróxido de tetrametilamônio em iso-propanol/piridina (50:50 v/v) como titulante. Como solvente da amostra empregaram piridina ou a mistura piridina/benzeno (90:10 v/v). Além disto empregaram a técnica de adicionar quantidades conhecidas de ácido benzóico e fenol à amostra titulada. A técnica é especialmente útil na determinação de ácidos muito fracos (pKa superior a 10), os quais não são determinados em sistemas alcoólicos.

Parker e Chung⁸⁶ também utilizaram a titulação potenciométrica na determinação de ácidos em óleos pesados. Os autores desenvolveram um método baseado no proposto pela ASTM⁹⁰ e concluíram que sais solúveis em água emulsificada interferiam no procedimento. Estas interferências foram removidas através da diluição do óleo com tolueno e posterior destilação e centrifugação.

Além da titulação potenciométrica, outros métodos como as titulações termométrica catalítica e termométrica convencional têm sido empregados.

Greenhow e Nadjafi⁹³ empregaram a titulação termométrica catalítica na determinação da acidez em asfalto. Utilizaram acrilonitrila e acetona, como indicadores termométricos, em combinação com vários solventes e titulantes, como por exemplo piridina, iso-propanol, tolueno e DMF. Obtiveram resultados diferentes para o índice de acidez, dependendo dos solventes, indicador e titulante empregados.

Em 1986, Borrull et alii⁹⁴ descreveram um método, baseado na titulação termométrica convencional, para a determinação da acidez de petróleo e derivados. As titulações foram feitas com KOH 0,5 M em iso-propanol. Como solvente da amostra empregaram uma mistura contendo tolueno/iso-propanol/água nas proporções 50:49,5:0,5 (v/v). Neste trabalho foi possível determinar ácidos muito fracos, como fenol por exemplo, além daqueles determinados pelos métodos oficiais.

III - EXPERIMENTAL

III.1 - REAGENTES

- peneira molecular 3A; Merck
- peneira molecular 4A; Carlo Erba
- 2-propanol; Merck
- metanol; Ecibra
- 1-butanol; Art Lab
- xileno; Mallinckrodt
- piridina (Py); Merck
- acrilonitrila (AN); Aldrich
- acetona (AC); Merck
- dimetilformamida (DMF); Carlo Erba
- etanol absoluto; Merck
- 1,2-dicloroetano; Reagen
- ácido perclórico; Carlo Erba
- ácido acético glacial; Merck
- ácido clorídrico fumegante; Merck
- anidrido acético; Qeel
- hidróxido de potássio P.A.; Carlo Erba
- ácido benzóico P.A.; Carlo Erba
- fenol P.A.; Grupo Química
- ácido gálico P.A.; Merck
- hidróperóxido de cumeno, solução 80% em cumeno; Merck
- cafeína P.A.; Carlo Erba
- trietilamina P.A.; Merck
- dietanolamina P.A.; Merck
- dimetilssulfóxido (DMSO); grau espectroscópico, Merck
- morfina
- carbonato de sódio anidro P.A.; Reagen

- benzoato de sódio P.A.; Fisher Scientific Company
- biftalato de potássio P.A.; Merck
- água destilada; destilador de vidro Glissa

III.2 - APARELHAGEM

- propulsor de seringa; Sage Instruments, modelo 351
- ponte de Wheatstone; Leeds & Northrup Co., modelo 4760
- agitador magnético; Methrom, modelo E 549
- pH-metro; Methrom, modelo 701A
- microbureta; Methrom, modelo E 357
- termistor; ITT, modelo F 230 ($R = 1,6 K \text{ a } 25^\circ$)
- derivador (circuito para 1^a derivada)
- eletrodo de vidro; Imbracrios, uso geral
- eletrodo de calomelano saturado, com dupla junção; Ingold, modelo R 5600
- eletrodo de aço inox
- fio de níquel-cromo
- seringa de vidro de 10 ml; Yale
- frasco Dewar não prateado
- béquer de 50 ml
- béquer de 100 ml
- balança analítica; Mettler, modelo HS44AR, precisão 0,01 mg
- balança semi-analítica; Micronal, modelo B 600, precisão 0,01 g

III.3 - TRATAMENTO DOS SOLVENTES

Os solventes iso-propanol, acrilonitrila, acetona e

1,2-dicloroetano foram secos sobre peneira molecular 3A ou 4A ativada. A peneira molecular foi aquecida a 500° C por 4 horas, em seguida foi resfriada em dessecador, sob vácuo, e utilizada imediatamente.

Adicionou-se aos frascos contendo os solventes aproximadamente 100 g de peneira molecular. Estes solventes foram utilizados após um período mínimo de 24 horas.

III.4 - PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES PADRÃO

A solução de KOH 0,1000 M em metanol-butanol foi preparada dissolvendo-se, com agitação, 3,5 g de hidróxido de potássio em 100 ml de metanol. Em seguida juntou-se 400 ml de butanol. A solução foi deixada em repouso por aproximadamente 24 horas para completa decantação do precipitado de carbonato de potássio formado. O sobrenadante foi então transferido para um frasco de polietileno, isento de CO_2 . A solução foi então padronizada contra ácido benzóico, através de titulação visual, empregando-se etanol como solvente e fenolftaleína como indicador. O etanol foi utilizado em quantidade suficiente para evitar a formação de precipitado de benzoato de potássio. Descontou-se a titulação do branco. Preparada e armazenada da maneira descrita, a solução permanece com o título inalterado por 60 dias, no mínimo.

A solução de KOH 0,1000 M em iso-propanol foi preparada,

padronizada e armazenada de maneira análoga à descrita no parágrafo anterior.

A solução de HClO_4 0,1000 M foi preparada adicionando-se 8,4 ml de ácido perclórico a 500 ml de ácido acético glacial. Agitou-se a solução lentamente em banho de gelo e adicionou-se 20 ml de anidrido acético⁹⁵. Em seguida fez-se a diluição para 1 litro com ácido acético glacial. A solução foi deixada em repouso durante 12 horas para assegurar a completa reação entre a água e o anidrido acético⁹⁶. A solução foi padronizada conforme descrito na literatura⁹⁵. Quando preparada como tal, a solução de ácido perclórico é estável e não apresenta alteração em seu título por um período de tempo considerável (pelo menos 1 ano). As soluções de HClO_4 0,0100 e 0,0010 M em ácido acético glacial foram preparadas a partir da diluição da solução 0,1000 M. É importante ressaltar que as concentrações das soluções de ácido perclórico foram corrigidas em função da temperatura ambiente, devido ao alto valor do coeficiente de expansão térmico do ácido acético, de acordo com a equação que segue:

$$M_{T_1} = \frac{M_{T_0}}{1 + 0,0011 (T_1 - T_0)}$$

onde, T_0 = temperatura da padronização, T_1 = temperatura das demais titulações e M = concentração molar nas respectivas temperaturas.

A solução de $\text{BF}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ 0,1 foi preparada adicionando-se 3,25 ml do trifluoreto de boro eterato, previamente destilado, a 250 ml de 1,2-dicloroetano.

III.5 - PROCEDIMENTO

III.5.1 - CALIBRAÇÃO DA SERINGA

A seringa foi calibrada pesando-se o volume de água escoado durante 2,5 minutos. O propulsor foi utilizado com velocidade de injeção nominal de $0,4 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$. Calibrou-se a seringa entre as marcas de 7,0 a 1,0 ml, em incrementos de 1,0 ml. Estas medidas foram feitas em triplicata.

III.5.2 - TITULAÇÕES

III.5.2.1 - TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA CONVENCIONAL

Foram feitas titulações de ácido benzóico e amostra de petróleo dessalgado Cabiúnas. Pesou-se as amostras de ácido benzóico (20 mg) ou petróleo (20 g) em balança analítica e semi-analítica, respectivamente. Em seguida, adicionou-se o solvente de titulação, composto por uma mistura de butanol-xileno-

água (49:49:2 v/v). A mistura foi então titulada com a solução padrão de KOH em metanol-butanol, empregando-se os eletrodos vidro e calomelano saturado como eletrodos indicador e de referência, respectivamente. Procedeu-se também a titulação do branco, contendo apenas o solvente de titulação.

III.5.2.2 - TITULAÇÃO AUTOMÁTICA

O esquema da aparelhagem utilizada nas titulações potenciométricas é mostrado na figura III.1. Nesta figura estão representados os eletrodos de aço inox e níquel-cromo. Em alguns casos estes foram substituídos por eletrodos convencionais, vidro e calomelano saturado. Observa-se na figura que o fio de níquel-cromo é empregado como eletrodo de referência. A imersão da ponta de polietileno no titulado é responsável pelo contato elétrico entre os dois eletrodos.

Com relação as amostras de ácido benzóico e petróleo dessalgado Cabiúnas, procedimento idêntico ao descrito no item III.5.2.1. foi seguido nesta etapa. Em alguns casos os eletrodos de vidro e calomelano saturado foram substituídos pelo eletrodo de aço inox e fio de níquel-cromo.

Quanto às titulações termométricas catalíticas, o esquema da aparelhagem utilizada pode ser visto na figura II.2 (pag. 9). Deve-se observar no entanto que a bureta de vazão constante foi

substituída por um propulsor de seringa.

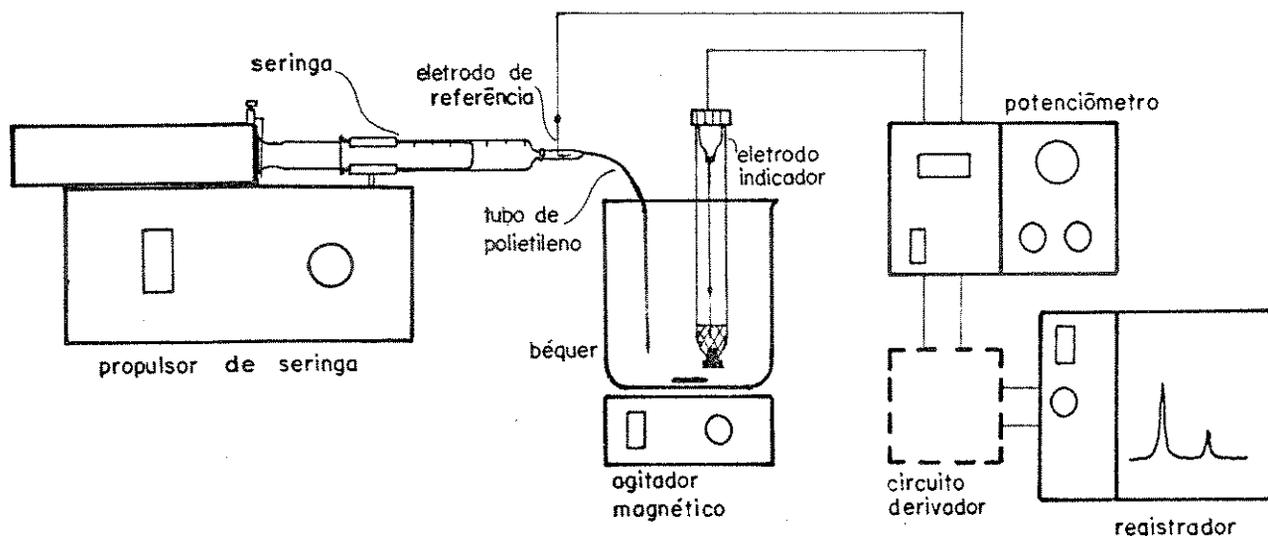


Figura III.1 - Esquema da aparelhagem utilizada nas titulações potenciométricas.

Nas titulações catalíticas foram realizadas os seguintes experimentos:

- A - Determinação de bases
- Escolha dos solventes de titulação

Cafeína e biftalato de potássio foram tituladas com HClO_4 0,1000 M em ácido acético glacial. Como solventes de titulação foram empregados 1,2-dicloroetano, dioxano e uma mistura

contendo ácido acético-anidrido acético nas seguintes proporções: 100:0, 95:5, 92:8, 75:25, 50:50 e 0:100, respectivamente.

- Volume de indicador termométrico

Empregando-se 1,2-dicloroetano e ácido acético-anidrido acético, estudou-se qual a melhor quantidade de indicador termométrico, neste caso o hidroperóxido de cumeno, a ser utilizada na determinação de bases por titulação catalítica.

- Concentração do titulante

Variou-se a concentração da solução padrão de HClO_4 com a finalidade de se observar a forma da curva de titulação, a estequiometria da reação e então poder escolher a concentração mínima de titulante adequada para ser utilizada nestas titulações.

- Emprego do trifluoreto de boro eterato como titulante

Uma solução de $\text{BF}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ 0,1 M em 1,2-dicloroetano foi empregada como titulante. Os mesmos estudos descritos anteriormente no item "determinação de bases", foram realizados nesta etapa do trabalho.

B - Determinação da acidez de petróleo

- Influência do volume de indicador termométrico

Neste estudo a amostra de petróleo foi pesada em balança analítica, sendo dissolvida em 10,0 ml de piridina. Em

seguida adicionou-se a acrilonitrila e procedeu-se a titulação com a solução padrão de KOH em iso-propanol. Empregou-se a acrilonitrila nos volumes de 1,0, 2,0, 3,0 e 5,0 ml.

- Localização do ponto final

Foram feitas titulações de ácido benzóico, dissolvido em 10,0 ml de piridina e 1,0 ml de acrilonitrila, utilizando-se KOH 0,1 M em iso-propanol como titulante, no sentido de se estabelecer o melhor critério para localização do ponto final nas titulações catalíticas

- Dependência do índice de acidez com a massa de petróleo titulada

Variou-se a massa de petróleo titulada com a finalidade de se investigar possíveis diferenças dos resultados encontrados para o índice de acidez. Foram feitas titulações utilizando-se 0,25, 0,50, 1,00, 1,50 e 2,00 g de petróleo.

- Variação no sistema de solventes

Foi investigada a possibilidade de utilização do sistema de solvente empregado nas titulações potenciométricas, com a preocupação de se estudar a estequiometria da reação em função dos solventes utilizados. As titulações foram realizadas em uma mistura contendo xileno-butanol-dimetilformamida (40:40:20 v/v).

- Estudo da forma da curva de titulação em função do tipo de acidez presente

Utilizando-se misturas de ácidos fracos e muito fracos (Ácido benzóico, fenol e ácido gálico) procurou-se observar como a presença destes poderia interferir na forma das curvas de titulação, nos dois sistemas de solventes estudados até então.

- Emprego de acetona como indicador termométrico

Desejou-se investigar o comportamento da acetona como indicador termométrico e a variação do índice de acidez, obtido em função de sua utilização.

IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV.1 - CALIBRAÇÃO DA SERINGA

Inicialmente foi realizada a calibração da seringa, utilizada nas titulações automáticas. Esta calibração é importante para o conhecimento da vazão real da mesma, assim como para a verificação da uniformidade de seu êmbolo.

TABELA IV.1 - Massas de água referentes a calibração da seringa a 23° C. Vazão nominal: 0,4 ml.min⁻¹. Tempo de escoamento: 2,5 min.

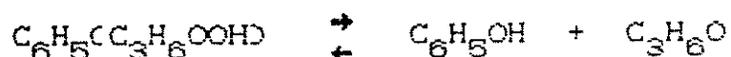
escala da seringa	massa de H ₂ O (g)
7-6	0,98313
6-5	0,98299
5-4	0,98613
4-3	0,98646
3-2	0,98609
2-1	0,97973

n = 3

A avaliação dos dados da tabela IV.1 mostrou que a seringa é homogênea trabalhando a uma vazão constante de 0,395 ± 0,002 ml.min⁻¹ quando o propulsor encontra-se ajustado para uma vazão nominal de 0,4 ml.min⁻¹.

IV.2 - UTILIZAÇÃO DO HIDROPERÓXIDO DE CUMENO COMO INDICADOR DE PONTO FINAL NA DETERMINAÇÃO DE BASES POR TITULAÇÃO TERMOMÉTRICA CATALÍTICA

A utilização da reação de decomposição do hidroperóxido de cumeno como processo indicativo em titulação termométrica catalítica está baseada no fato da mesma ser catalisada por ácidos e ser bastante exotérmica¹¹, de acordo com a equação abaixo:



Desta forma procurou-se investigar o comportamento do hidroperóxido de cumeno (HPCO) frente a dois tipos de titulantes, com características diferentes: o ácido perclórico e o trifluoreto de boro eterato, um ácido de Bronsted e um ácido de Lewis, respectivamente⁸.

Os primeiros experimentos foram direcionados no sentido de se estabelecer as melhores condições (escolha do solvente de titulação) para que o objetivo proposto pudesse ser alcançado.

Estudos preliminares, empregando-se HClO_4 0,1 M em ácido acético glacial como titulante, mostraram que o ácido acético glacial não pode ser utilizado como solvente da amostra porque a reação indicativa não ocorre neste meio. Ao contrário, se a titulação é realizada em anidrido acético, a decomposição do hidroperóxido de cumeno (HPCO) ocorre antes que a neutralização da

base tenha início.

Quando se emprega, no entanto, uma mistura contendo 92% de ácido acético e 8% de anidrido acético, tanto a ausência do efeito catalítico quanto a decomposição prematura do indicador termométrico podem ser evitadas, indicando que a mistura na proporção indicada é bastante adequada para a titulação de bases com ácido perclórico, como pode ser visto na figura IV.1.

Outros aspectos, entretanto, merecem ser salientados. Na utilização da mistura ácido acético-anidrido acético como solvente de titulação, apenas as bases mais fortes, como biftalato de potássio e trietilamina, são determinadas em sua totalidade. Bases mais fracas, como cafeína por exemplo, são determinadas parcialmente nestas condições, o que significa que os processos determinativo e indicativo ocorrem simultaneamente, isto é, a reação de decomposição do hidroperóxido de cumeno, responsável pelo aumento de temperatura característico do ponto final da titulação, inicia-se antes da completa neutralização da base mais fraca.

Tal fato pode ser explicado considerando-se que a concentração hidrogeniônica necessária para dar início a reação indicativa é alcançada antes do ponto de equivalência, nestes casos. De acordo com Kolthoff et alii⁹⁷ a concentração hidrogeniônica no ponto de equivalência, na determinação de bases com ácido perclórico em ácido acético, é inversamente proporcional

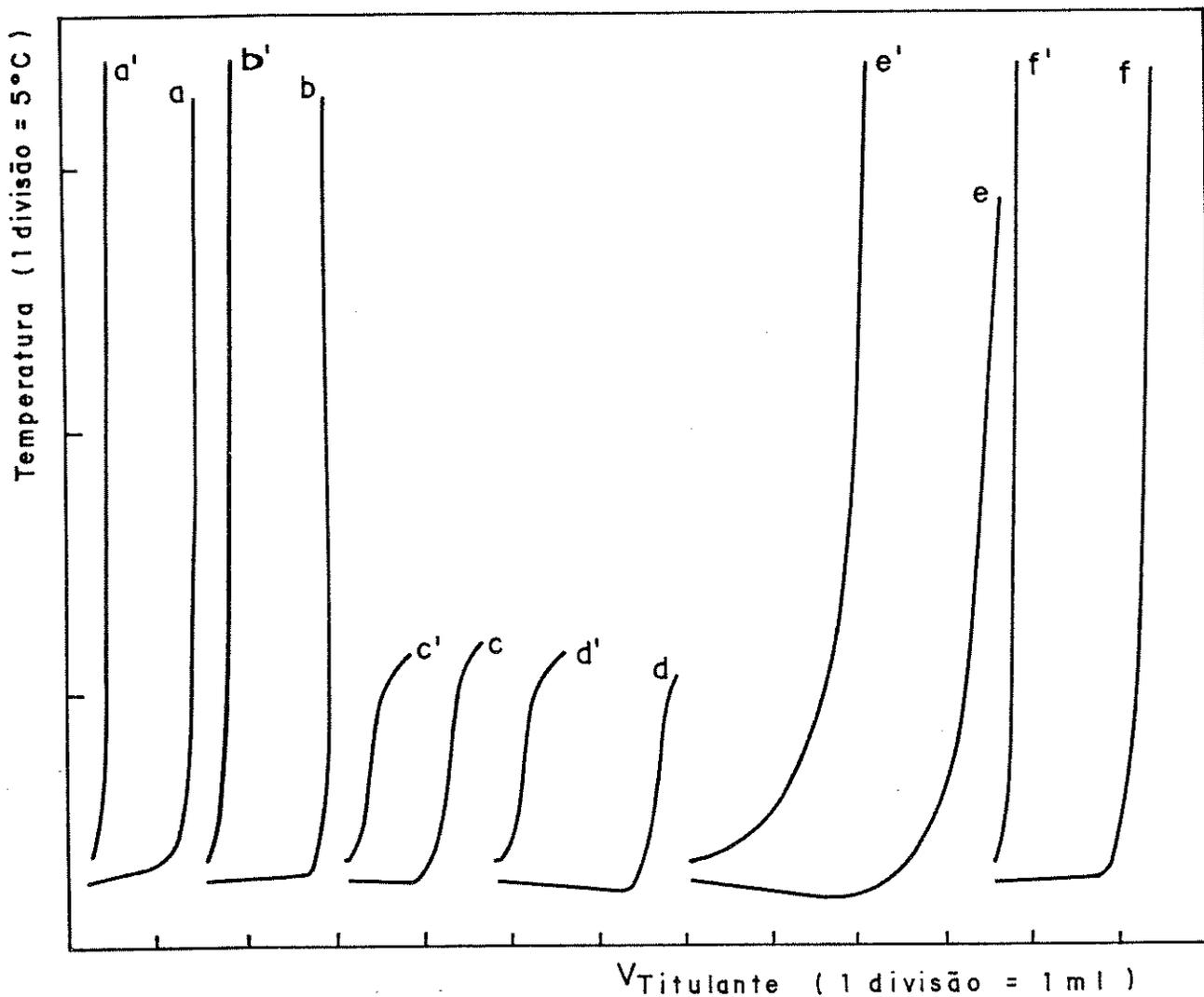


Figura IV.1 - Titulação de bases em ácido acético-anidrido acético (92:8 v/v) com ácido perclórico. Base; massa da base (mg); volume de HAc/Ac₂O (ml); volume de HPCO (ml); concentração do titulante (M). (a) cafeína; 19,64; 10,0; 0,5; 0,1. (b) biftalato de potássio; 29,62; 10,0; 0,5; 0,1. (c) cafeína; 15,37; 10,0; 0,1; 0,1. (d) biftalato de potássio; 27,90; 10,0; 0,1; 0,1. (e) biftalato de potássio; 3,09; 10,0; 0,5; 0,01. (f) trietilamina; 11,21; 10,0; 0,5; 0,1. a', b', ... f' são brancos de a, b, ... f, respectivamente.

a raiz quadrada da constante de dissociação da base titulada.

Além disto, deve-se considerar que a reação de neutralização da base gera a cafeína protonada. Sabe-se que esta espécie possui um pK_a igual a 0,61, o que a caracteriza como uma substância bastante ácida. Desta forma é possível que a reação de decomposição do hidroperóxido de cumeno seja na realidade catalisada pela cafeína protonada, dependendo do tipo de solvente utilizado.

Resultados semelhantes foram obtidos por Greenhow³⁸ na titulação de quinolina (pK_b 8,94) e cafeína (pK_b 13,39), onde foi observado que um aumento de temperatura do sistema ocorria antes do ponto final, nas titulações desta última.

Outro solvente estudado na titulação de bases com ácido perclórico em ácido acético foi o 1,2-dicloroetano. Curvas de titulação de algumas substâncias neste solvente são apresentadas na figura IV.2.

Deve-se ressaltar que foi necessária a realização de um estudo com o objetivo de se determinar a forma mais adequada de localização do ponto final na determinação de bases por titulação termométrica catalítica empregando-se o hidroperóxido de cumeno como indicador termométrico.

Os resultados expressos nas tabelas IV.2 e IV.3 indicam que o início do aquecimento foi, para as titulações em questão, aquele que apresentou resultados mais satisfatórios, atestando mais uma vez o caráter empírico envolvido na localização do ponto

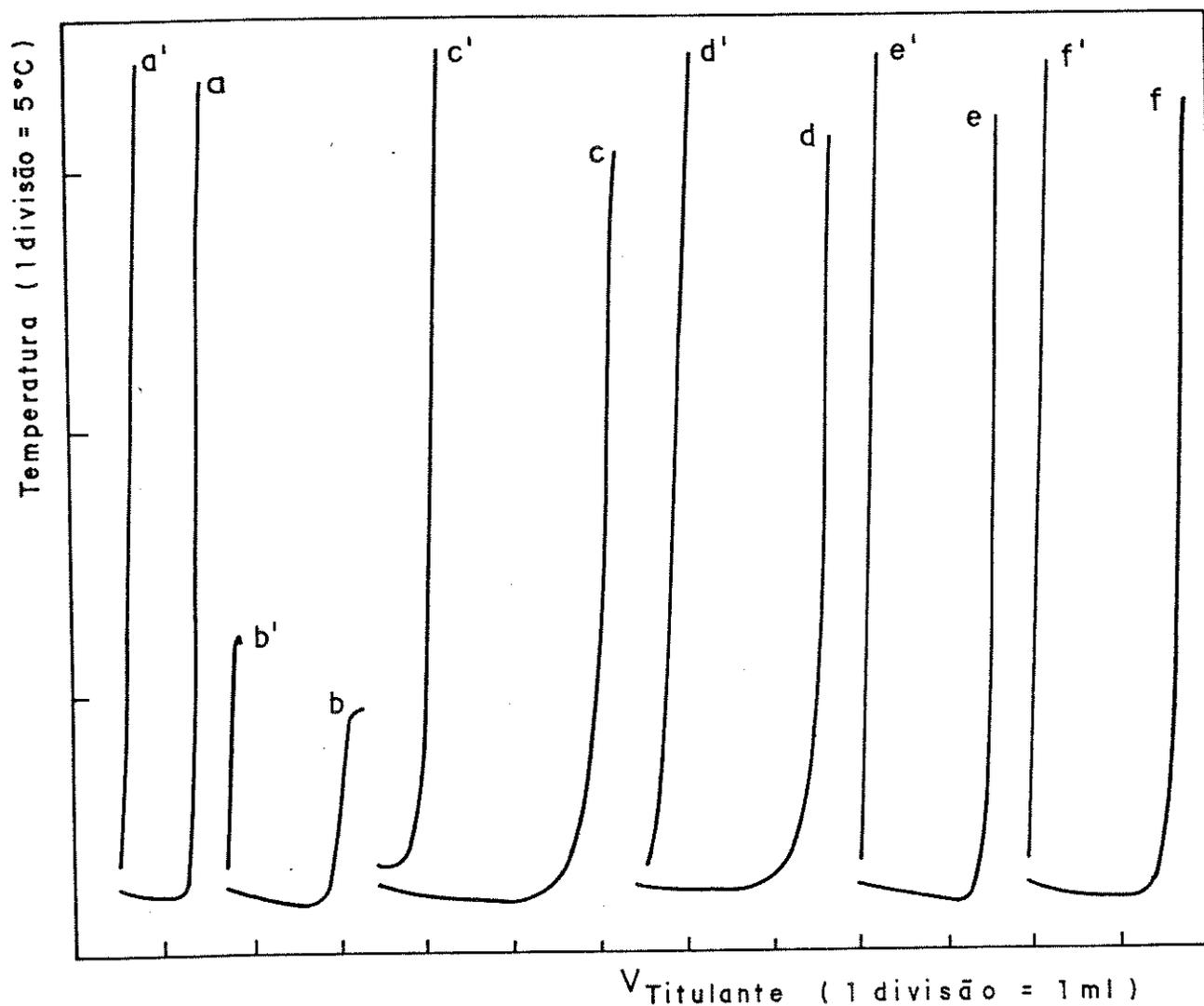


Figura IV.2 - Titulação de bases em 1,2-dicloroetano com ácido perclórico. Base; massa da base (mg); volume de DCE (ml); volume de HPCO (ml); concentração do titulante (M). (a) cafeína; 14,50; 10,0; 0,5; 0,1. (b) cafeína; 16,47; 10,0; 0,1; 0,1. (c) cafeína; 2,92; 10,0; 0,5; 0,1. (d) cafeína; 2,77; 9,5; 1,0; 0,01. (e) trietilamina; 11,50; 10,0; 0,5; 0,1. (f) benzoato de potássio; 18,12; 10,0; 0,5; 0,1. a', b',...f' são brancos de a, b,...f, respectivamente.

final na titulação termométrica catalítica.

TABELA IV.2 - Grupos básicos titulados em cafeína em função da localização do ponto final.

método	no. grupos			
	DCE	dx/x (%)	HAc/Ac ₂ O	dx/x (%)
início do aquecimento	1,01	1,30	0,60	1,20
extrapolação	1,26	1,32	0,84	1,23
tangente	1,26	1,32	0,84	1,23

n = 3

TABELA IV.3 - Grupos básicos titulados em biftalato de potássio em função da localização do ponto final.

método	no. grupos	
	HAc/Ac ₂ O	dx/x (%)
início do aquecimento	1,00	0,70
extrapolação	1,33	1,27
tangente	1,33	1,27

n = 3

Biftalato de potássio não foi titulado em 1,2-dicloroetano em função do mesmo ser insolúvel neste solvente.

Com relação as titulações feitas em 1,2-dicloroetano, em oposição ao que ocorre quando se utiliza a mistura ácido acético - anidrido acético, bases fracas como cafeína podem ser determinadas em sua totalidade, tornando o referido solvente bastante adequado

para a determinação destas substâncias.

Nesta etapa também foi realizado um estudo para que se pudesse estimar qual a concentração mínima de ácido perclórico capaz de catalisar a decomposição do hidroperóxido de cumeno e conseqüentemente produzir um aumento de temperatura capaz de caracterizar o ponto final da titulação.

Curvas de titulação com formas bem definidas podem ser obtidas quando se utiliza HClO_4 0,01 M, como titulante, conforme pode ser observado nas figuras IV.1 e IV.2. Os resultados contidos na tabela IV.4 também evidenciam a viabilidade de utilização do titulante nesta concentração.

TABELA IV.4 - Grupos básicos titulados em cafeína e biftalato de potássio com HClO_4 , 0,01 M em 10,0 ml de solvente e 0,5 ml de hidroperóxido de cumeno.

amostra	solvente	no. grupos	dx/x (%)
cafeína	DCE	1,00	0,32
biftalato	HAc/Ac ₂ O	1,02	0,65

n = 3

Quando se utiliza HClO_4 0,001 M as curvas de titulação se mostraram bastante desfavoráveis visto que o aumento de temperatura é muito lento, provocando um arredondamento acentuado nas curvas de titulação, impossibilitando assim a localização do ponto final nas mesmas.

Um outro estudo realizado diz respeito a influência da concentração do indicador termométrico na estequiometria da reação e forma da curva de titulação.

Na tabela IV.5 pode ser observado que a concentração do hidroperóxido de cumeno interfere na estequiometria da reação. As figuras IV.1, IV.2 e IV.3 demonstram que a concentração do indicador termométrico também tem influência na forma das curvas de titulação.

TABELA IV.5 - Grupos básicos titulados em cafeína e biftalato de potássio, em função da concentração do indicador termométrico. Volume final na cela, 10,0 ml.

amostra	CHCl_3 (M)	solvente	CHPCO (%)	no. grupos	dx/x (%)
cafeína	0,1000	DCE	1,0	1,23	2,03
cafeína	0,1000	HAc/AC ₂ O	1,0	0,82	2,11
biftalato	0,1000	HAc/AC ₂ O	1,0	0,98	0,59
cafeína	0,0100	DCE	10,0	0,81	0,95
cafeína	0,0100	DCE	15,0	-	-

n = 3

Observa-se claramente que a medida que se aumenta a concentração do indicador termométrico, existe uma tendência de que o processo indicativo tenha início mais rapidamente, em especial nos casos onde são feitas titulações de cafeína, ou seja, a base mais fraca.

Uma das possíveis aplicações da utilização do hidroperóxido de cumeno pode ser feita no sentido de se avaliar a

basicidade de diversas substâncias. Assim sendo foram realizadas titulações de algumas bases, conforme mostra a tabela IV.6.

TABELA IV.6 - Resultados, em função da estequiometria, para a titulação de bases com HClO_4 0,1 M.

Base	no. grupos			
	HAc/ Ac_2O	dx/x (%)	DCE	dx/x (%)
benzoato de potássio	0,96	0,69	1,02	0,92
morfolina	-	-	0,96	0,50
triethylamina	1,08	0,93	1,14	0,68
dietanolamina	0,69	8,21	1,06	1,28
dimetilformamida	0,06	1,07	0,37	-
dimetilssulfóxido	0,04	1,45	0,30	1,92
cafeína	0,60	1,20	1,01	1,30

n = 3

Algumas conclusões podem ser obtidas à partir dos resultados expressos na tabela acima. Por exemplo, em 1,2-dicloroetano é possível distinguir entre bases fracas, como cafeína e bases muito fracas, como dimetilformamida, onde os grupos titulados são 1,0 e 0,4, respectivamente. Comparando-se os grupos titulados em ácido acético-anidrido acético é possível concluir que a basicidade aumenta na seguinte ordem: dimetilformamida, cafeína, triethylamina.

Deve-se considerar no entanto, que conforme observado por Greenhow e Vinas⁹⁸, aminas primárias e secundárias podem sofrer acetilação, o que seria uma justificativa para a estequiometria obtida nas titulações de dietanolamina e morfolina em ácido

acético-anidrido acético.

Quanto aos estudos envolvendo a titulação de base com trifluoreto de boro eterato, observou-se inicialmente que quando se emprega dioxano como solvente de titulação, o efeito catalítico não ocorre, o que se deve provavelmente as propriedades de base de Lewis deste solvente.

A figura IV.3 apresenta algumas curvas de titulações de bases, em 1,2-dicloroetano, com $\text{BF}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ 0,1 M em 1,2-dicloroetano.

Contudo, no caso deste titulante, estudos mais quantitativos não foram realizados em função da impossibilidade de determinação exata da concentração da solução de $\text{BF}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$. Embora sejam descritos na literatura trabalhos que utilizam o trifluoreto de boro como titulante^{8,99}, nenhum método de padronização, quando citado, apresentou resultados satisfatórios no presente trabalho.

Fica portanto em aberto a possibilidade do emprego do trifluoreto de boro como titulante, principalmente na determinação de macromoléculas como éteres-coroa¹⁰⁰ por exemplo, levando-se em consideração os estudos preliminares realizados.

Os resultados apresentados demonstram que a reação de decomposição do hidroperóxido de cumeno surge como uma alternativa a mais no contexto das reações indicativas empregadas na determinação de bases por titulação termométrica catalítica.

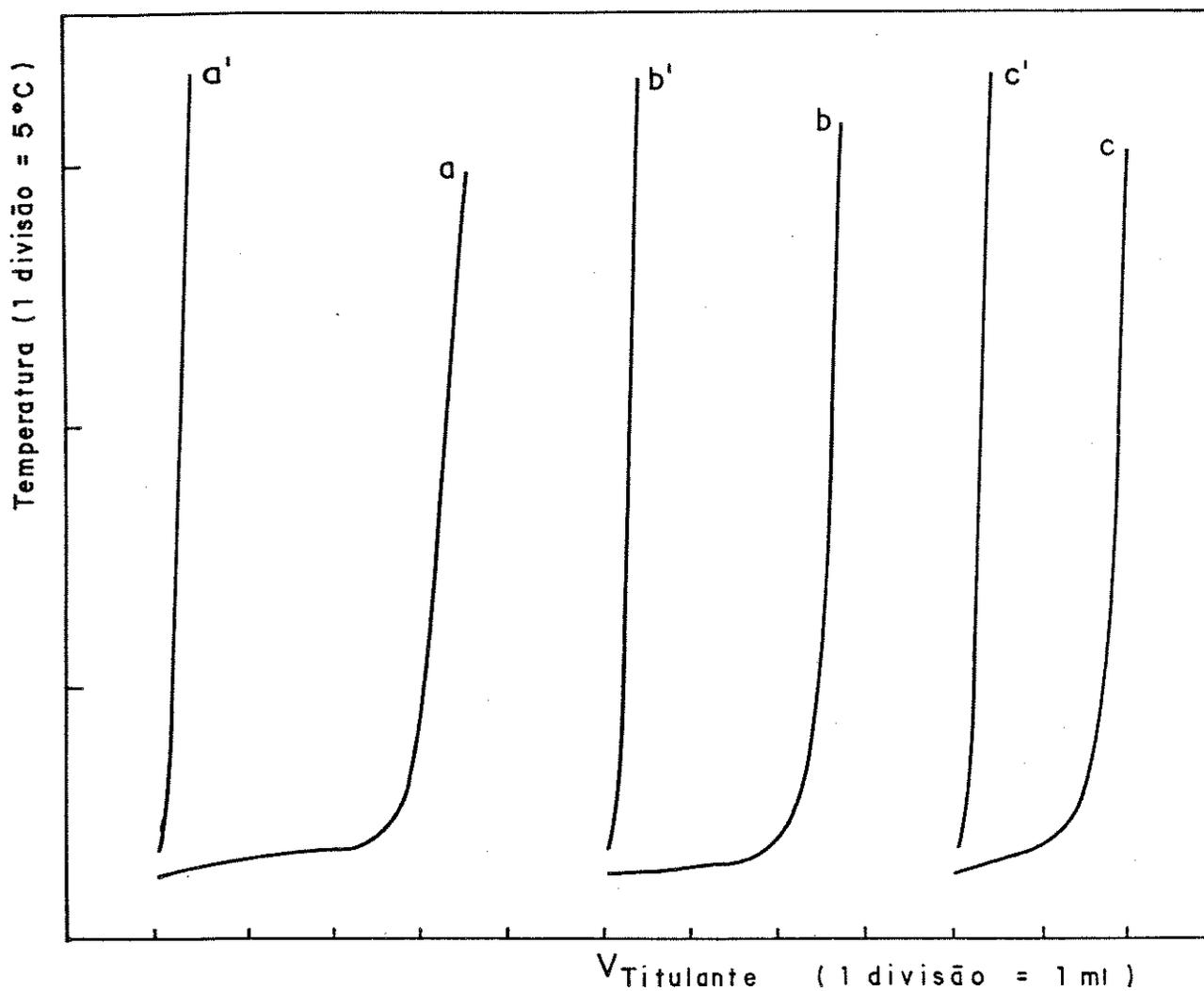


Figura IV.3 - Titulação de bases em 1,2-dicloroetano com trifluoreto de boro eterato 0,1 M em 1,2-dicloroetano. Base; massa da base (mg); volume de DCE (ml); volume de HPCO (ml). (a) morfolina; 16,42; 10,0; 0,5. (b) dicitclohexano-18-crown-6; 31,84; 10,0; 0,5. (c) cafeína; 12,10; 10,0; 0,5. a', b', c'. são brancos de a, b e c respectivamente.

Um aspecto bastante importante a ser ressaltado quanto a utilização do hidroperóxido de cumeno é que normalmente os indicadores termométricos empregados são o próprio solvente da amostra ou, pelo menos, apresentam-se em grandes proporções, no caso de misturas. Neste trabalho, por outro lado, o indicador termométrico está presente em quantidade relativamente pequena (cerca de 4%), o que pode ser de interesse quando não é desejável que as propriedades do solvente principal, como por exemplo a acidez, basicidade, constante dielétrica, polaridade, etc, sejam afetadas de maneira significativa.

IV.3 - DETERMINAÇÃO DA ACIDEZ DE PETRÓLEO

IV.3.1 - TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA CONVENCIONAL

Como descrito anteriormente, um dos objetivos do presente trabalho é comparar alguns dos métodos utilizados na determinação da acidez de petróleo. O método utilizado pela Petrobrás¹⁴, que faz uso da titulação potenciométrica convencional, foi tomado como referência, para posterior comparação com outros métodos propostos neste trabalho.

Para que parâmetros como exatidão e facilidade de aplicação pudessem ser avaliados, foram realizadas titulações potenciométricas convencionais e automáticas com diferentes procedimentos na localização do ponto final das mesmas. A

utilização de eletrodos metálicos também foi investigada, como alternativa ao emprego dos eletrodos convencionais.

Além da titulação potenciométrica, a titulação termométrica catalítica também foi utilizada, para que se pudesse comparar os resultados obtidos, quanto ao índice de acidez, em função da técnica empregada.

Segundo o método utilizado pela Petrobrás, o ponto final das titulações é localizado graficamente. Constrói-se inicialmente a curva de titulação graficando-se pH em função do volume de titulante. Determina-se o consumo de solução titulante correspondente aos valores de pH 7 e 11. Registra-se o primeiro volume como correspondente a acidez forte. A diferença entre os volumes correspondentes aos valores de pH 11 e 7 representa a acidez fraca.

Realiza-se uma titulação do "branco", apenas com o solvente de titulação, localizando-se o ponto final conforme descrito acima. Para os cálculos do índice de acidez, considera-se os valores do volume de equivalência descontados do volume gasto para a titulação do "branco". O índice de acidez é expresso em miligramas de hidróxido de potássio consumidas por grama de petróleo.

Para efeito de comparação, além do método acima, realizou-se neste trabalho a determinação do ponto final utilizando-se o procedimento analítico do método da segunda derivada¹⁰¹.

Para um estudo inicial da exatidão e precisão dos métodos citados anteriormente, escolheu-se o ácido benzóico como amostra titulada, visto que o mesmo é um padrão primário largamente empregado em titulações em meio não-aquoso¹⁰².

Embora os resultados iniciais para as titulações de ácido benzóico apresentassem boa precisão, observou-se que tanto pelo método da Petrobrás como pelo método da segunda derivada, a exatidão dos mesmos não era satisfatória, como pode ser visto na tabela IV.7.

TABELA IV.7 - Grupos ácidos titulados em ácido benzóico por titulação potenciométrica convencional, utilizando-se eletrodos convencionais.

método	no. grupos esperado	no. grupos titulados	dx/x (%)
Petrobrás	1,00	0,94	0,71
2ª derivada	1,00	0,94	1,06

n = 3

A baixa exatidão encontrada pode ser atribuída aos resultados obtidos na titulação do "branco", tendo em vista a dificuldade de se proceder a titulação do mesmo, consequência da grande variação do valor do potencial lido, após cada adição do titulante. A curva de titulação pode ser vista na figura IV.4, curva (a).

No sentido de se melhorar a exatidão do método, algumas

modificações foram efetuadas: purificação dos solventes butanol e xileno e troca do eletrólito externo do eletrodo de referência, substituindo-se a solução de cloreto de lítio 3 M em etanol, por uma solução do mesmo eletrólito, porém de concentração 2 M em uma mistura 1-butanol-água (98:2 v/v).

Embora as condições para a determinação do "branco" tenham sofrido uma sensível melhora, o cálculo do volume de equivalência pelo método da segunda derivada ficou inviabilizado em função da inexistência, na curva de titulação, de uma inflexão acentuada que indicasse a região do ponto final da mesma, como pode ser visto na figura IV.4, curva (b).

Como a proposta inicial era a de se comparar os resultados para o índice de acidez, segundo os dois métodos citados anteriormente, optou-se por titular 3 alíquotas de uma mesma solução de ácido benzóico, considerando-se como volume gasto para a titulação do "branco", a diferença entre os resultados esperado (verdadeiro) e o encontrado.

A tabela IV.8 apresenta os resultados obtidos para estas determinações.

TABELA IV.8 - Determinação do volume do ponto final do branco por titulação potenciométrica convencional.

método	V _{pf} esperado (ml)	V _{pf} obtido (ml)	V _{branco} (ml)
Petrobrás	1,795	1,855	0,060
2 ^a derivada	1,795	1,847	0,052

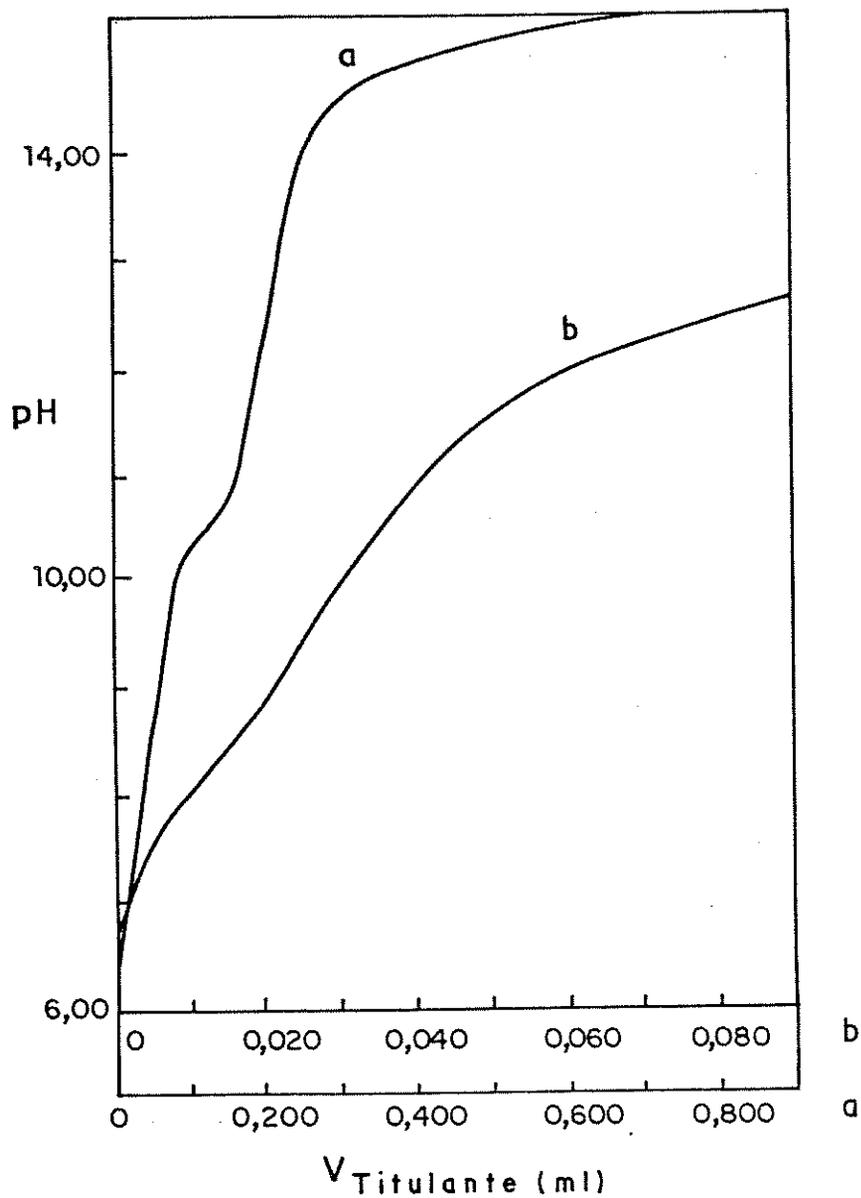


Figura IV.4 - Curvas de titulação potenciométrica do branco contendo 50,00 ml de solvente. (a) solventes não purificados e solução de LiCl 3 M em etanol absoluto como eletrólito externo no eletrodo de referência. (b) solventes destilados e secos sobre CaCl₂ e LiCl 2 M em mistura 98:2 (v/v) como eletrólito externo no eletrodo de referência.

Com base nos resultados encontrados, decidiu-se então pela titulação da amostra de petróleo dessalgado Cabiúnas, cedida pela Petrobrás, proveniente da Refinaria do Planalto - Paulínia. Os resultados são apresentados na tabela IV.9.

TABELA IV.9 - Índice de acidez de petróleo determinado por titulação potenciométrica convencional.

método	IA (mg KOH. g ⁻¹)	dx/x (%)
Petrobrás	0,7996	0,63
2 ^a derivada	0,8039	0,49

Levando-se em consideração os resultados apresentados na tabela IV.9 pode-se concluir que os métodos são adequados para a determinação do índice de acidez em óleos. Supõe-se, no entanto, que a aplicação do método da segunda derivada resulte em algumas simplificações em relação ao que é proposto pelo método da Petrobrás. Este último determina que a calibração dos eletrodos seja feita com tampão biftalato de potássio em meio aquoso, pH 4,008. Posteriormente, a titulação da amostra de petróleo é feita em meio não-aquoso, o que demanda sempre um tempo considerável no processo de condicionamento, principalmente do eletrodo de vidro, anteriormente a cada uma das etapas calibração/titulação.

Como o conhecimento do valor absoluto do pH, na análise em questão, não é necessário, o processo de calibração dos eletrodos pode ser dispensado desde que a localização do ponto

final das titulações seja feita empregando-se o método da segunda derivada. Este método também exclui a construção das curvas de titulação, o que sempre se faz necessário quando o método da Petrobrás é utilizado.

IV.3.2 - TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA AUTOMÁTICA

Considerando-se que a determinação do índice de acidez de petróleo e produtos derivados pode ser uma análise de rotina, principalmente no âmbito de uma refinaria, pensou-se na possibilidade das titulações serem feitas automaticamente.

Para este fim optou-se pela utilização de um propulsor de seringa para adição contínua do titulante e um registrador, acoplado a saída do pHmetro, para o registro da curva de titulação.

Novamente optou-se por comparar o método da Petrobrás. Neste caso, empregou-se o método gráfico¹⁰³ na localização do ponto final das titulações como método alternativo. Estudou-se também a obtenção do registro da curva de titulação na forma da primeira derivada, por se entender que a localização do ponto final da titulação seria mais simplificada e precisa. Acoplou-se, então, entre o pHmetro e o registrador, um circuito derivador²⁶ (comparador de sinais).

Para estudos relativos à precisão e exatidão do método utilizou-se novamente o ácido benzóico como amostra titulada,

cujos resultados são apresentados na tabela IV.10.

Nestes casos também foram realizadas titulações do "branco". O ponto final para estas titulações foi localizado pelo método da Petrobrás e pela curva da primeira derivada, que apresentaram boa concordância. O método gráfico não foi empregado em função da forma da curva de titulação não o permitir.

TABELA IV.10 - Grupos ácidos titulados em ácido benzóico por titulação potenciométrica automática utilizando eletrodos convencionais.

método	no. grupos esperado	no. grupos titulados	dx/x (%)
Petrobrás	1,00	0,99	1,01
gráfico	1,00	0,99	0,67
1ª derivada	1,00	0,96	2,08

n = 3

Pode-se observar que os resultados obtidos para as titulações de ácido benzóico através dos métodos da Petrobrás e gráfico foram bastante concordantes, atestando boas precisão e exatidão. Com relação as titulações onde o circuito derivador foi utilizado, não existem dúvidas quanto a maior simplicidade na localização do ponto final.

Após esta etapa foram feitas as titulações da amostra de petróleo dessalgado Cabiúnas, para efeito de comparação com os resultados das titulações potenciométricas convencionais.

Observando-se os valores dos desvios médios relativos

apresentados na tabela IV.11, pode-se concluir que os métodos apresentaram boa precisão.

Com relação aos valores do índice de acidez encontrados pelo método da Petrobrás, uma justificativa para tais resultados seria que, sendo a amostra de petróleo bastante complexa, devido principalmente às suas características físicas, a resposta do eletrodo não ocorre imediatamente. Tal fato foi claramente observado durante a realização das titulações convencionais, onde um intervalo de tempo de aproximadamente 3 minutos era requerido para que houvesse a estabilização no valor do pH, após cada adição do titulante.

Quando o ponto final da titulação é localizado pelo método gráfico, entretanto, o efeito de "atraso" na resposta do eletrodo não interfere nos resultados em função do mesmo se repetir durante toda a extensão da titulação. Como uma vez mais o interesse está na variação e não no valor absoluto do pH, a

TABELA IV.11 - Índice de acidez de petróleo por titulação potenciométrica automática utilizando eletrodos convencionais.

método	IA (mg KOH. g ⁻¹)	dx/x (%)
Petrobrás	0,7625	0,77
gráfico	0,7904	0,98
1 ^a derivada	0,8096	0,53

n = 3

localização do ponto final pelo método gráfico mostrou-se bastante

satisfatória para a determinação do índice de acidez do petróleo, principalmente tendo em vista a maior rapidez conseguida nestas determinações e a facilidade na localização do ponto final das titulações.

Quando a curva de titulação é obtida na forma da primeira derivada, a localização do ponto final torna-se um processo ainda mais simplificado, o que permite que o tempo total requerido para cada análise (titulação - localização do ponto final) seja ainda menor, sem que haja um aumento acentuado no custo das mesmas, fatores de grande importância em análise de rotina.

É importante ressaltar que o aspecto simplificação, conquistado com a realização das titulações automáticas, mostrou-se vantajoso considerando-se também os resultados obtidos, uma vez que os mesmos mostraram-se bastante concordantes com aqueles encontrados nas titulações realizadas de forma convencional.

IV.3.3 - TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA AUTOMÁTICA - USO DE ELETRODOS METÁLICOS

Conforme mencionado anteriormente, os eletrodos de vidro têm sido largamente empregados tanto em titulações em meio não-aquoso quanto em meio aquoso. Entretanto, em meio não-aquoso estes eletrodos mostram alguns fatores indesejáveis. Por exemplo, eles tendem a se comportar de maneira variável e este

comportamento depende normalmente da natureza e extensão do condicionamento do eletrodo. Além disto, os eletrodos podem ter seu tempo de vida útil reduzido quando empregados em solventes que desidratam a membrana de vidro, diminuindo assim sua resposta aos íons hidrogênio⁷².

Como uma alternativa aos eletrodos de vidro, os eletrodos metálicos são superiores em pelo menos dois aspectos: não requerem condicionamento no solvente de titulação e a superfície do eletrodo pode ser limpa facilmente quando os mesmos perdem sua sensibilidade.

Neste trabalho procurou-se investigar o comportamento do eletrodo de aço inoxidável desenvolvido por Capelato e Martins⁷⁴, como eletrodo indicador. Com relação ao eletrodo de referência, foi utilizado um fio de níquel-cromo, mergulhado na solução titulante, de maneira semelhante às descritas para outros metais inertes^{70, 80, 104}.

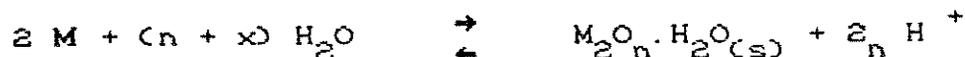
Uma vez mais foram feitas inicialmente titulações de ácido benzóico com o objetivo de se estudar a precisão e exatidão do método, cujos resultados são mostrados na tabela IV.12.

TABELA IV.12 - Grupos ácidos titulados em ácido benzóico por titulação potenciométrica automática utilizando eletrodos metálicos.

método	no. grupos esperado	no. grupos titulados	dx/x (%)
gráfico	1,00	0,99	2,69
1ª derivada	1,00	1,03	1,62

$$n = 3$$

Os vários tipos de aços inoxidáveis têm como característica básica a resistência à corrosão. Isto se deve ao crescimento de uma película de passivação aderente ao metal. Tal película é normalmente composta por óxidos mistos hidratados, gerados a partir da oxidação do metal base⁷⁴:



O processo de eletrodo responsável pelas variações de potencial durante a titulação pode ser postulado de maneira similar aquele descrito para o eletrodo de antimônio, representado pela equação abaixo¹⁰⁵:



portanto, a equação de Nernst torna-se

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{(a_{H_2O})^{1/3}}$$

Greenhow e Al-Mudarris⁷² estudaram o emprego de vários tipos de eletrodos metálicos e observaram que em meio não-aquoso o oxigênio dissolvido pode reagir com muitos dos solventes

utilizados e com substâncias orgânicas presentes no meio, formando espécies as quais os eletrodos metálicos podem ser sensíveis.

Este fato pode ser responsável pelos resultados ligeiramente superiores, encontrados para a determinação do índice de acidez da amostra de petróleo dessalgado Cabiúnas, conforme mostrado na tabela IV.13.

TABELA IV.13 - Índice de acidez de petróleo por titulação potenciométrica automática.

método	IA (mg KOH. g ⁻¹)	dx/x (%)
gráfico	0,8277	0,51
1 ^ª derivada	0,8272	0,83

n = 3

Na tabela acima não constam resultados obtidos através da utilização do método da Petrobrás em função da impossibilidade de calibração dos eletrodos metálicos empregados.

Embora, como já foi observado por alguns autores¹⁰⁵⁻¹⁰⁸, exista uma falta de reprodutibilidade em medidas individuais de potencial, a utilização dos eletrodos metálicos em titulações automáticas mostrou-se bastante satisfatória, principalmente nas titulações de ácidos em petróleo. Isto demonstra que os objetivos iniciais referentes a simplificação e facilidade de aplicação foram alcançados.

A figura IV.5 mostra curvas obtidas através da titulação automática, de amostra de petróleo. A curva (a) representa a

titulação realizada com eletrodos convencionais, enquanto a curva (b) foi obtida empregando-se eletrodos metálicos.

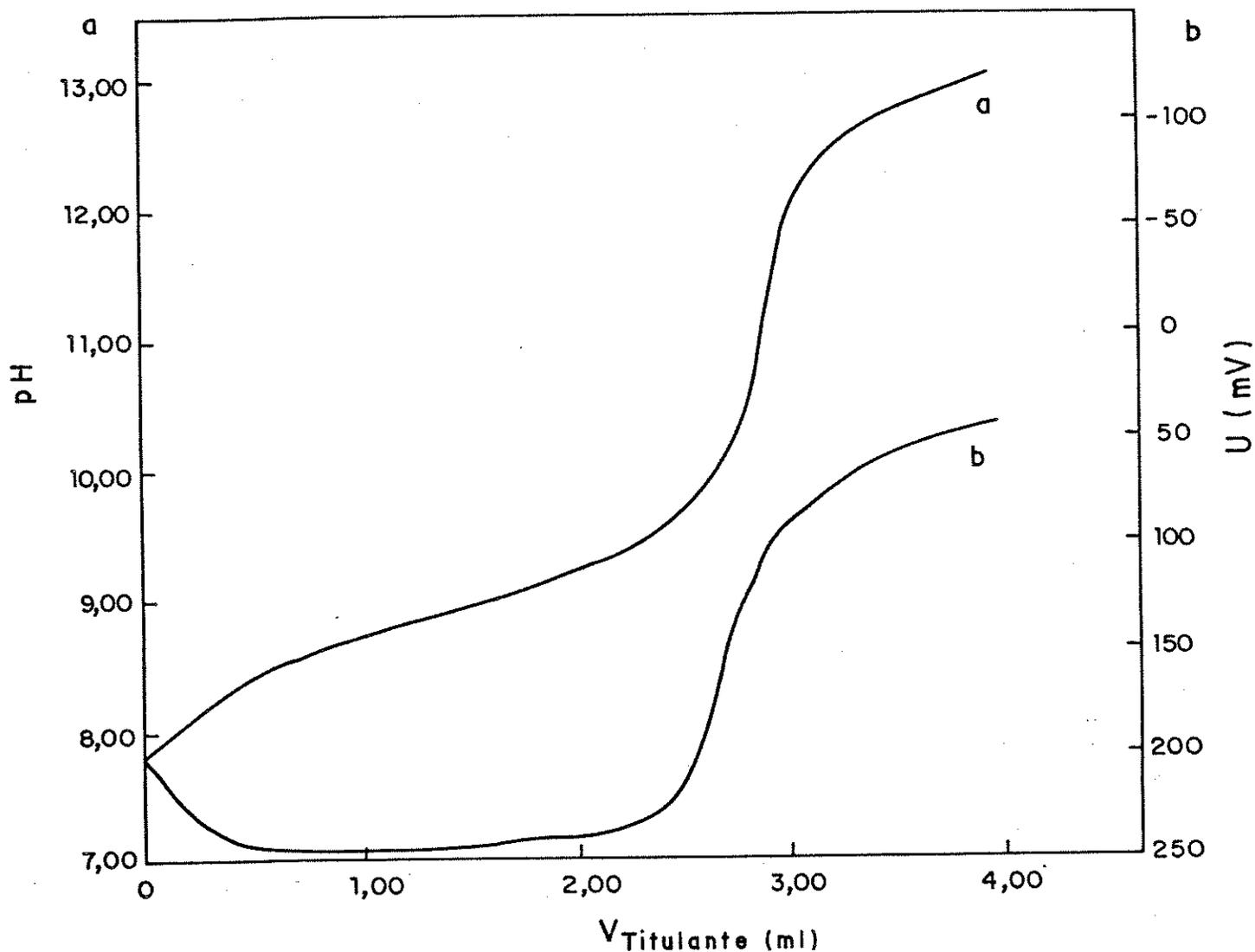
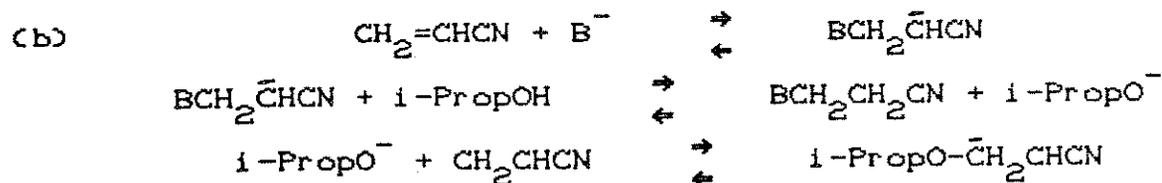
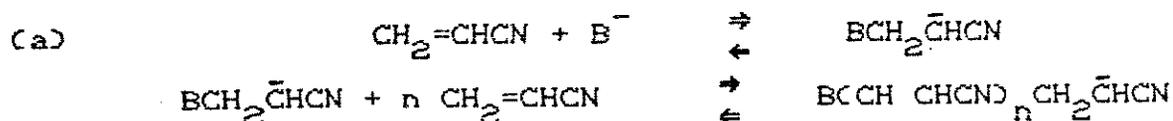


FIGURA IV.5 - (a) Curva de titulação automática de 17,95 g de petróleo em 50,0 ml de solvente. Eletrodos: vidro e calomelano saturado. (b) Curva de titulação de 16,62 g de petróleo em 50,0 ml de solvente. Eletrodos: aço inox e fio de níquel cromo.

IV.2.4 - TITULAÇÃO TERMOMÉTRICA CATALÍTICA

A titulação catalítica com detecção termométrica do ponto final (titulação termométrica catalítica) é uma alternativa bastante útil na determinação de pequenas quantidades de ácidos em soluções não-aquosas³⁶. Como dito anteriormente, o ponto final da titulação é indicado por reações exotérmicas envolvendo reagentes adequados. Sob condições favoráveis, estas reações são catalisadas pelo primeiro excesso de titulante adicionado, após a neutralização do(s) ácido(s) presente(s)³⁰.

Empregando-se acrilonitrila como indicador termométrico e KOH em iso-propanol como titulante, dois processos são responsáveis pelo aumento de temperatura no ponto final da titulação¹⁰⁰:



Em (a) ocorre a polimerização aniônica da acrilonitrila, enquanto em (b) ocorre a cianoetilação do iso-propanol. A espécie B^- é o catalisador. Quando o solvente de titulação contém água, o

aumento de temperatura ocorre principalmente devido a reação de cianoetilação do iso-propanol, pois tanto a água presente no meio e o iso-propanol do titulante impedem o crescimento do polímero de acrilonitrila, por serem doadores de prótons^{49, 110}.

Pode-se afirmar ainda que a espécie B⁻, o catalisador dessas reações, é o íon iso-propóxido, desde que na solução diluída de hidróxido de potássio em iso-propanol, a formação desse é favorecida, conforme mostra a equação abaixo^{37, 111}:



Uma boa definição do ponto final da titulação relaciona-se diretamente com a velocidade das reações indicativas, definidas anteriormente, independentemente do catalisador utilizado. Na realidade, a velocidade de reação e, conseqüentemente, o aumento de temperatura, dependem da eficiência do catalisador. Neste sentido, a água tem efeito adverso na velocidade da reação, pois solvatando os íons hidroxila ou iso-propóxido, diminui sua atividade catalítica.

Nesta etapa do trabalho optou-se por estudar a possibilidade de determinação do índice de acidez de petróleo através do uso da TTC. Desta forma empregou-se inicialmente o sistema piridina/acrilonitrila como solvente de titulação e indicador termométrico, respectivamente.

O primeiro estudo desenvolveu-se no sentido de se

determinar qual a melhor proporção da mistura solvente/indicador termométrico para a titulação da amostra de petróleo. Desta forma empregou-se 10 ml de piridina, como solvente de titulação e variou-se o volume de indicador termométrico de 1 a 5 ml. As curvas relativas a estas titulações são mostradas na figura IV.6.

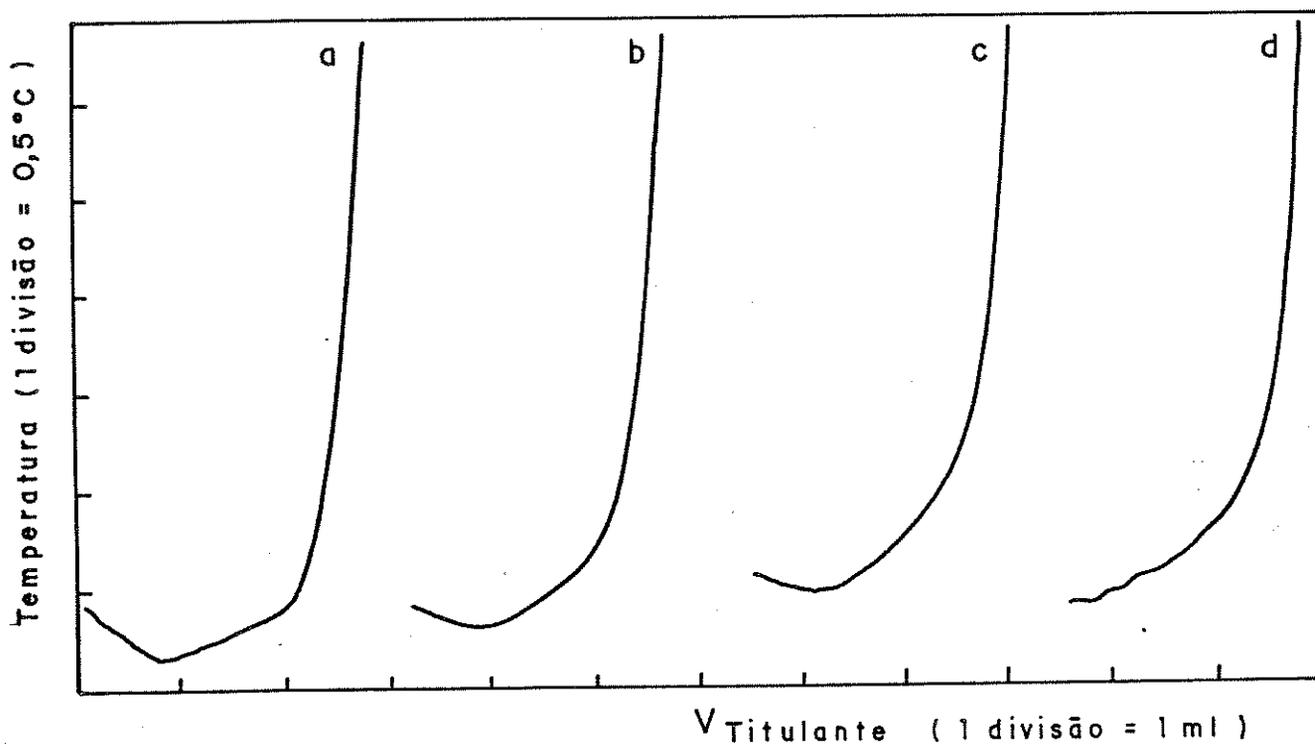


Figura IV.6 - Estudo da variação da quantidade de acrilonitrila em titulações de petróleo, realizadas em piridina (10,0 ml). (a) 1,0 ml, (b) 2,0 ml, (c) 3,0 ml e (d) 5,0 ml.

Pode-se observar claramente na figura IV.6 que a medida que se aumenta o volume de acrilonitrila, há uma tendência da reação indicativa se sobrepor ao processo determinativo, fazendo com que o aumento de temperatura característico do ponto final da titulação tenha início antes que todos os constituintes ácidos presentes na amostra tenham sido neutralizados. Desta forma, a localização do ponto final da titulação fica prejudicada, em função da forma arredondada da curva.

Outro aspecto importante é que a acrilonitrila é um solvente polar ($\epsilon = 33$)¹¹⁴ e, portanto, pouco eficiente para o petróleo. Sua presença em maior quantidade provoca precipitação de espécies presentes no óleo, impedindo assim uma agitação regular e satisfatória da mistura durante a titulação.

Assim sendo, para se localizar o ponto final da TTC de petróleo foram realizadas titulações de ácido benzóico. Os resultados estão relacionados na tabela IV.14.

TABELA IV.14 - Grupos ácidos titulados em ácido benzóico, em função da localização do ponto final.

método	no. grupos	dx/x (%)
início do aquecimento	0,94	1,06
extrapolação	1,01	1,32
tangente	1,06	0,94

n = 3

Comparando-se os resultados da tabela acima verifica-se

que o método da extrapolação foi aquele que forneceu o resultado mais exato, tendo sido, portanto, o método adotado para a localização do ponto final nas titulações de ácidos em petróleo.

Como já foi mencionado anteriormente nesta tese, a acrilonitrila provoca precipitação de espécies presentes no petróleo. Desta forma, julgou-se necessário um estudo visando observar-se a dependência do índice de acidez em função da massa de amostra titulada, nas condições estabelecidas, visto que as espécies precipitadas poderiam ter características ácidas não sendo neutralizadas, fornecendo assim resultados incorretos.

Neste sentido foram realizadas titulações variando-se a massa de petróleo no intervalo de 0,25 a 2,00 g, mantendo-se as condições descritas anteriormente (volume de solvente e indicador termométrico). Os resultados destas titulações estão contidos na tabela IV.15.

TABELA IV.15 - Dependência do índice de acidez de petróleo com a massa de amostra titulada.

m (g)	IA (mg KOH. g ⁻¹)	dx/x (%)
2,00	3,6719	2,01
1,50	3,8863	0,35
1,00	4,0609	0,50
0,50	4,1006	0,83
0,25	4,0407	0,51

n = 3

Os resultados acima evidenciam claramente a existência de

uma dependência do índice de acidez em função da massa de petróleo titulada. Observou-se que realmente ocorre a precipitação de espécies presentes no óleo, o que dificulta a neutralização de substâncias com características ácidas, em especial quando a massa de amostra titulada ultrapassa 1 g.

A figura IV.7 sintetiza os resultados contidos na tabela IV.15, mostrando que na faixa de 0,25 a 1,00 g de amostra, não há praticamente diferença entre os resultados obtidos para o índice de acidez.

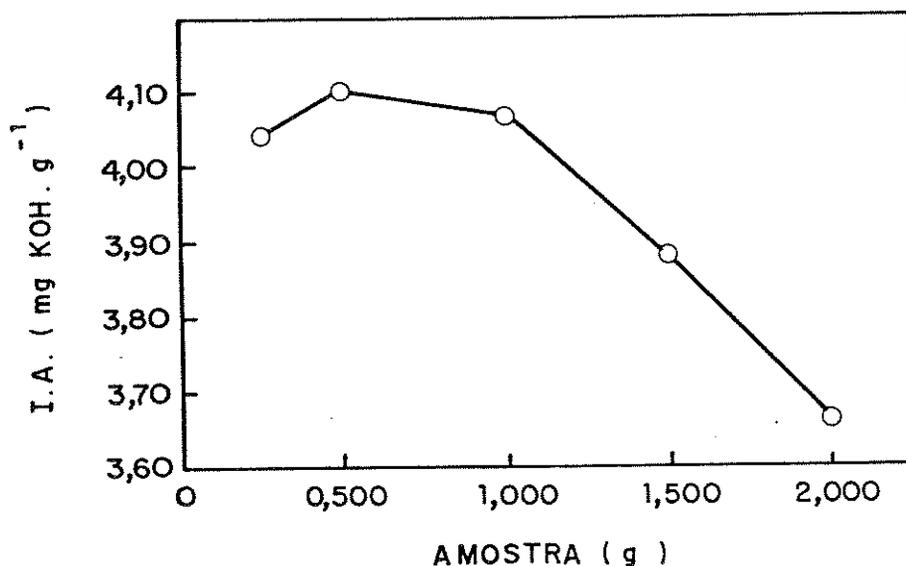


Figura IV.7 - Dependência do índice de acidez com a massa de petróleo titulada.

Comparando-se os valores obtidos para o índice de acidez, através da TTC e titulação potenciométrica convencional (0,8039 mg KOH.g⁻¹ amostra), pode-se observar que há uma diferença bastante grande entre os mesmos.

Essa diferença ocorre porque enquanto o método desenvolvido e utilizado pela Petrobrás¹⁴ possibilita apenas a determinação dos ácidos considerados fracos, com valores de pKa próximos ao do ácido benzóico (carboxílico), observa-se que a TTC oferece a possibilidade de determinação de ácidos muito fracos, como fenóis, ésteres, lactonas, etc. Além disto, o solvente empregado na TTC possui características mais básicas que o sistema de solventes utilizado no método descrito pela Petrobrás, o que contribui para um aumento na força relativa destes ácidos.

Posteriormente a este estudo, desejou-se investigar qual seria a estequiometria da reação se um solvente com características diferentes da piridina fosse utilizado. Assim sendo, optou-se pelo emprego do mesmo sistema de solventes utilizado nas titulações potenciométricas, ou seja, aquele descrito pelo método da Petrobrás¹⁴.

Como já foi mencionado anteriormente neste trabalho, a presença da água em titulações catalíticas é muitas vezes indesejável, visto que a mesma pode contribuir de maneira a diminuir o efeito catalítico empregado. Desta forma a água foi excluída e utilizou-se apenas a mistura butanol-xileno (1:1 v/v) como solvente de titulação.

Na figura IV.8 são apresentadas curvas de titulação dos "brancos", onde apenas o solvente de titulação e indicador termométrico estão presentes. Na curva (a) pode-se observar, através da inclinação da mesma, que a velocidade da reação indicativa é bem mais lenta do que nos casos onde piridina e acrilonitrila são utilizados, o que comprova a influência do solvente na cinética destes processos.

Pode-se dizer que o aumento de temperatura observado nestas reações é dependente da taxa de polimerização aniônica da acrilonitrila. Sabe-se que este fator depende de aspectos como (a) constante dielétrica da solução contendo o monômero e (b) grau de ionização do catalisador do processo. Os dois fatores estão relacionados ao fato, em geral, de que quanto maior a constante dielétrica do solvente, mais prontamente agirá o catalisador.

Neste sentido Bywater¹¹² demonstrou que íons livres são muito mais efetivos como catalisadores em polimerizações aniônicas que pares iônicos. Portanto, solventes como dimetilformamida e dimetilssufóxido, que possuem constantes dielétricas altas, são bastante adequados, pois solvatam o íon potássio liberando o anion não solvatado¹¹² para que este atue como catalisador.

Em vista do exposto decidiu-se nesta etapa do trabalho pela adição de um solvente dipolar aprótico (DMF) ao sistema de solventes em estudo, com o propósito de se obter um aumento na taxa de polimerização aniônica da acrilonitrila e conseqüentemente uma localização mais satisfatória do ponto final das titulações.

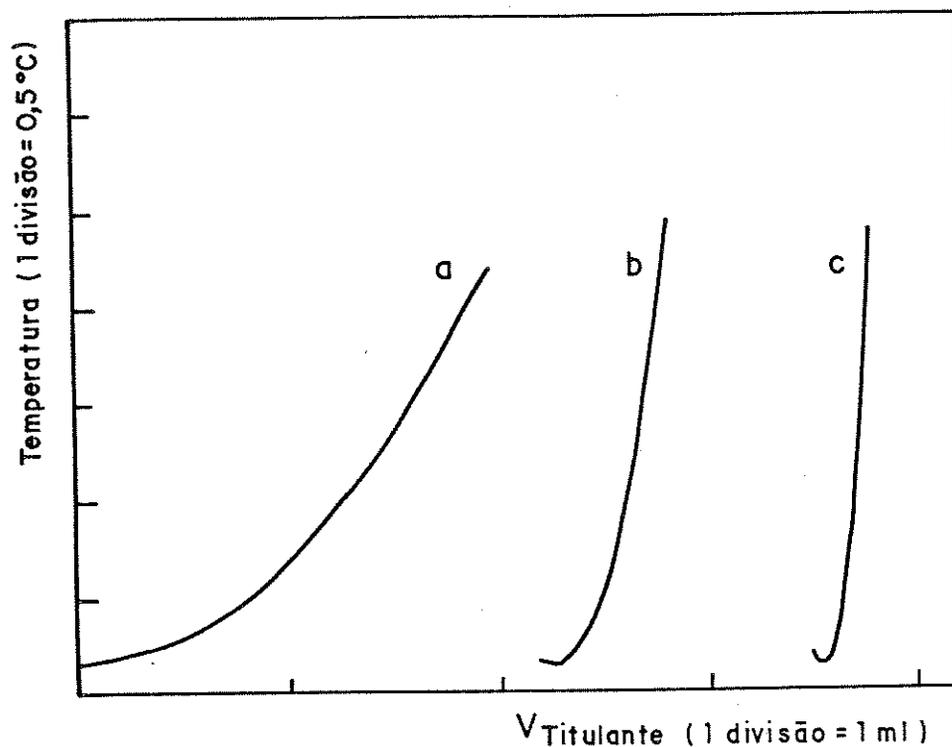


Figura IV.8 - Curvas de titulação de soluções em branco, na mistura xileno (5,0 ml) e 1-BuOH (5,0 ml), com (a) 1,0 ml de AN; (b) 1,0 ml de AN e 2,0 ml de DMF; (c) 3,0 ml de AN e 2,0 ml de DMF

É sabido, no entanto, que o DMF é um solvente pobre para o petróleo, portanto sua presença em excesso pode contribuir de maneira negativa, provocando precipitações de compostos

presentes no óleo.

Como o DMF possui uma constante dielétrica mais alta que a acrilonitrila¹¹³, decidiu-se por um aumento no volume desta última nas titulações em questão, em busca de uma maior taxa de polimerização do indicador termométrico empregado (figura IV.8, curva c).

A tabela IV.16 apresenta resultados para a titulação de amostras contendo 0,50 e 1,00 g de petróleo.

TABELA IV.16 - Índice de acidez de petróleo, titulado na mistura contendo 4,0 ml de xileno, 4,0 ml de 1-BuOH, 2,0 ml de DMF e 3,0 ml de AN.

m (g)	IA (mg KOH. g ⁻¹)	dx/x (%)
0,50	2,1349	4,65
1,00	2,0336	0,21

n = 3

Comparando-se os resultados da tabela acima com os da tabela IV.15, observa-se que os mesmos diferem substancialmente.

Um aspecto que certamente contribuiu para os resultados obtidos foi a presença da dimetilformamida como um componente do sistema de solventes. A presença do solvente dipolar aprótico faz com que a polimerização aniônica da acrilonitrila e consequentemente o aumento de temperatura do sistema ocorra quase

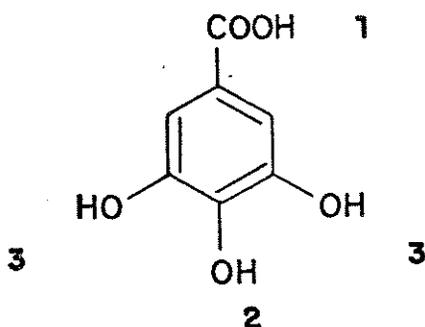
que imediatamente após a neutralização dos grupos ácidos mais fortes presentes no óleo.

Este resultado está de acordo com o descrito na literatura^{50, 115}, onde a presença do solvente dipolar aprótico possibilita que alguns ácidos sejam determinados como monoproticos. Na ausência deste solvente, os mesmos ácidos são determinados como diproticos.

De maneira análoga, quando o solvente dipolar aprótico está ausente (figura IV.6), pode-se obter curvas de titulação onde se observam duas descontinuidades, relativas a neutralização dos ácidos mais fortes e, em seguida dos mais fracos. Pode-se concluir novamente que o processo indicativo tem início tão logo os ácidos mais fortes tenham sido neutralizados, competindo assim com a neutralização dos ácidos mais fracos.

Perante os resultados obtidos até então, decidiu-se realizar titulações de ácidos fracos e muito fracos, com o intuito de se verificar a estequiometria e a forma da curva de titulação, dependendo dos ácidos e solventes empregados. Para tanto foram feitas titulações dos ácidos benzóico, gálico e fenol nos sistemas de solventes utilizados anteriormente, ou seja, piridina e a mistura xileno - 1-butanol - dimetilformamida. Em ambos os casos usou-se acrilonitrila como indicador termométrico.

O ácido gálico, cuja estrutura é mostrada a seguir, foi escolhido por possuir dois grupos com acidez equivalentes, com valor de pKa superior ao do fenol¹¹⁶.



Valores de pKa

(1) - 4,26

(2) - 8,70

(3) - 11,45

A curva (a) da figura IV.9, para a titulação de fenol, mostra-se semelhante a curva de titulação de ácido benzóico no mesmo sistema de solventes, indicando que embora o fenol seja considerado um ácido muito fraco (pKa 9,9) sua reação de neutralização inibe completamente a polimerização da acrilonitrila.

Uma mistura de ácido benzóico e fenol, titulados no sistema de solventes da Petrobrás, curva (b), apresentou comportamento semelhante. Observa-se que a curva apresenta um ponto final relativo a determinação dos dois ácidos presentes.

Para as condições relativas as curvas (c), (d) e (e) foram determinados, respectivamente, 2,03, 2,17 e 2,23 grupos ácidos. Deve-se salientar que em todas as três titulações houve precipitação imediatamente após o início da adição do titulante. Assim sendo, pode-se observar que com a diminuição da concentração de ácido gálico na solução, foi possível um aumento no número de

grupos determinados. Este resultado está de acordo com o encontrado através do estudo da dependência do índice de acidez com a massa de petróleo titulada, desde que a precipitação dificulta o processo de neutralização.

A curva (f) da figura IV.9 é relativa a titulação de ácido gálico no sistema de solvente da Petrobrás. Nestas condições também houve precipitação, de forma que apenas os dois grupos ácidos mais fortes foram neutralizados.

Embora os estudos realizados nesta etapa tenham confirmado os resultados obtidos nas titulações de petróleo, não acrescentaram mais informações quanto a forma da curva de titulação e estequiometria da reação, como se desejava.

Juntamente ao estudo que visava investigar a dependência do índice de acidez com o solvente, ou mistura de solventes empregados, procurou-se estudar também a dependência do índice de acidez com o indicador termométrico utilizado. Neste sentido optou-se pelo uso de acetona como indicador, em conjunto com os solventes utilizados anteriormente.

Quando a acetona é empregada como solvente da amostra na titulação de ácidos fracos com hidróxido de potássio em iso-propanol, um aumento de temperatura é observado no ponto final da titulação. Este aumento de temperatura é devido a uma reação exotérmica de dimerização da acetona, catalisada pelo íon hidróxido, como mostrado a seguir²⁸:

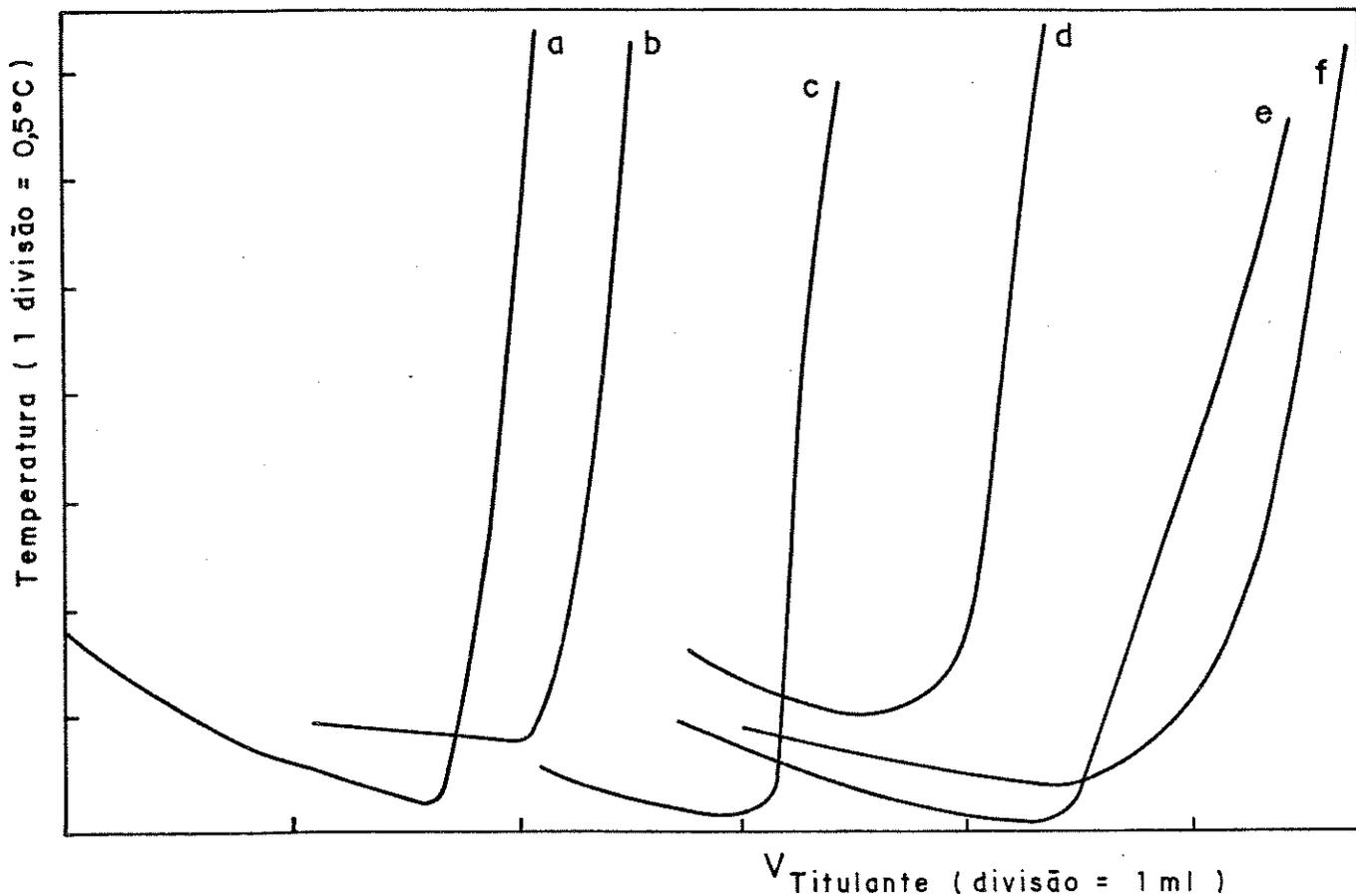


Figura IV.9 - Estudo da forma da curva de titulação através do uso dos ácidos benzóico, gálico e fenol, como amostras tituladas.

(a) 13,28 mg de fenol em Py (10,0 ml) e AN (1,0) ml.

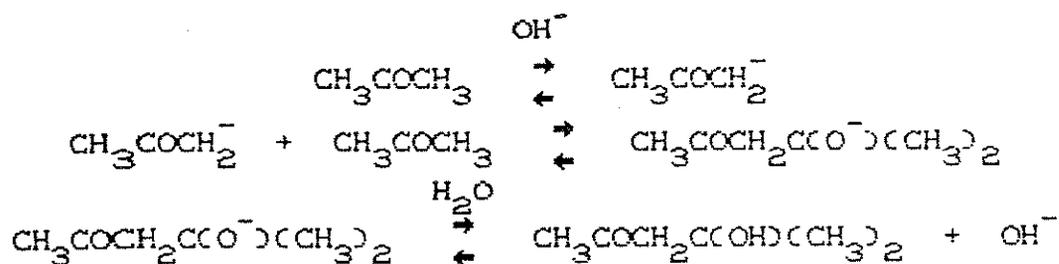
(b) 4,64 mg de ácido benzóico e 8,76 mg de fenol em xileno (4,0 ml), 1-BuOH (4,0 ml), DMF (2,0 ml) e AN (3,0) ml.

(c) 14,47 mg de ácido gálico em Py (10,0 ml) e AN (1,0 ml).

(d) 9,42 mg de ácido gálico nas mesmas condições de (c).

(e) 7,74 mg de ácido gálico nas mesmas condições de (c).

(f) 15,61 mg de ácido gálico nas mesmas condições de (b).



Os resultados para as titulações onde a acetona foi usada como indicador termométrico são apresentados na tabela IV.17.

Tanto acrilonitrila como acetona são solventes pobres para o petróleo. Quando adicionadas em soluções contendo o óleo e piridina, ocorre precipitação, prejudicando a determinação de espécies presentes no meio. Embora a acetona seja menos eficiente que a acrilonitrila como precipitante, esta última tem a vantagem de ser mais efetiva como indicador de ponto final, em baixas concentrações.

TABELA IV.17 - Índice de acidez de petróleo, titulado em Py (10,0 ml) e acetona (5,0 ml).

m(g)	IA (mg KOH.g ⁻¹)	dx/x (%)
0,50	3,5644	1,28

n = 3

Enquanto 1,0 ml de acrilonitrila é necessário em 10,0 ml de piridina para gerar um ponto final mensurável, 5,0 ml de acetona são necessários nas mesmas condições. Assim sendo, os

valores obtidos para o índice de acidez são maiores quando se emprega a acrilonitrila, como pode ser visto comparando-se os resultados das tabelas IV.15 e IV.17.

A diferença existente entre os resultados obtidos através do uso da titulação termométrica catalítica evidencia o caráter empírico da escolha de solventes e indicador termométrico quando se utiliza este método. Desta forma, é importante que seja feita uma escolha criteriosa dos reagentes empregados, para a obtenção de resultados coerentes.

Com relação aos resultados obtidos neste trabalho, a utilização de piridina e acrilonitrila possibilita a determinação de ácidos fracos e muito fracos, o que não ocorre quando se emprega a mistura contendo xileno-1-butanol-DMF como solvente e acrilonitrila como indicador termométrico. Nestas condições, os ácidos muito fracos não são determinados.

Embora a acetona seja bastante eficiente como indicador termométrico, sua utilização nas titulações de petróleo parece pouco apropriada, devido principalmente as características físicas da amostra, o que a coloca em posição de desvantagem frente a acrilonitrila no caso específico da determinação em questão.

Quanto ao emprego da titulação potenciométrica na determinação da acidez de petróleo, pode-se concluir que os objetivos propostos inicialmente - exatidão e facilidade de aplicação - foram alcançados. Tanto a realização automática das titulações, quanto a localização do ponto final das mesmas,

conforme propostos nesta tese, representam uma simplificação em relação ao que é determinado pelo método da Petrobrás¹⁴. Como já foi objeto de discussão anterior, tais modificações podem aumentar consideravelmente a velocidade das análises. Os custos das mesmas permanecem baixos, fator importante em análises de rotina, principalmente levando-se em consideração a realidade nacional.

O uso de eletrodos metálicos apresentou resultados satisfatórios, demonstrando que os mesmos são bastante adequados neste tipo de análise. Além de não necessitarem de condicionamento e de serem facilmente limpos, os eletrodos metálicos podem ser facilmente construídos a um custo bastante baixo.

A utilização da titulação termométrica catalítica na determinação da acidez de petróleo apresentou resultados bastante diferentes quando comparados com os obtidos através da titulação potenciométrica. O emprego da TTC possibilita que ácidos muito fracos sejam determinados, embora muitas vezes estes não sejam determinados separadamente dos ácidos fracos e fortes, o que pode ser de interesse.

A titulação termométrica catalítica também é bastante simples de ser utilizada, podendo também ser realizada automaticamente. Quando comparada com a titulação potenciométrica, a TTC apresenta a vantagem de não sofrer influência pela possível adsorção no termistor de espécies presentes na amostra, o que pode prejudicar a resposta dos eletrodos usados na potenciometria.

Outro fator importante de ser ressaltado é que na TTC a

magnitude da variação de temperatura no ponto final independe, de maneira geral, da concentração da espécie de interesse, sendo uma função apenas da quantidade de indicador termométrico utilizado.

Desta maneira, nesta parte da tese foram apresentadas alternativas envolvendo as titulações potenciométrica e termométrica catalítica para a determinação da acidez de petróleo. Assim, no caso da titulação potenciométrica foram propostos procedimentos que, apesar de mais simples e baratos que os convencionais apresentam uma boa exatidão. No caso da titulação termométrica catalítica, esta poderá ser empregada na determinação de ácidos muito fracos, normalmente não determinados pelos métodos baseados na titulação potenciométrica.

Alguns dos procedimentos, modificações de métodos existentes ou métodos novos aqui propostos, se achados convenientes, poderão ser estudados com maior profundidade.

V - BIBLIOGRAFIA

- 1 - V.J. Vajgand ad F.F. Gaál, *Talanta* 14, 345 (1967)
- 2 - V.J. Vajgand, F.F. Gaál and S.S. Brusin, *Talanta* 17, 415 (1970)
- 3 - V.J. Vajgand. T.A. Kiss, F.F. Gaál and I.J. Zsigrai, *Talanta* 15, 699 (1968)
- 4 - V.J. Vajgand, F.F. Gaál, Lj. Zmic, S.S. Brusin and D. Velmirovic, *Proc. Anal. Chem. Conf.*, 3rd 2, 443 (1970)
- 5 - E.J. Greenhow, *Analyst* 102, 584 (1977)
- 6 - M.S. Goizman, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* 184, 599 (1969) apud E.J. Greenhow, *Chem. Rev.* 77, 835 (1977)
- 7 - E.J. Greenhow, *Chem. Ind.* 466 (1972)
- 8 - E.J. Greenhow and L.E. Spencer, *Analyst* 98, 81 (1973)
- 9 - E.J. Greenhow and L.E. Spencer, *Analyst* 98, 485 (1973)
- 10 - E.J. Greenhow and L.E. Spencer, *Analyst* 98, 99 (1973)
- 11 - E.C.M. Chen and S.L. Sjoberg, *J. Chem Ed.* 57(6), 458 (1980)
- 12 - STP 7C, *Significance of Tests of Petroleum Products*, ASTM, 1980
- 13 - Ch. Quilty, *Anal. Chem* 39, 666 (1967)
- 14 - N. 1611 - Determinação de índice de acidez em petróleo bruto (método potenciométrico). Fev. 1979
- 15 - F. Szabadváru, "History of Analytical Chemistry", Pergamon Press, Oxford, 1966 apud F.F. Gaál, *Analyst* 112, 739 (1987)

- 16 - F. Szabadváry, *Acta Chim. Hung.* 20, 253 (1959)
- 17 - L. Erdey and I. Buzás, *Anal. Chim. Acta* 22, 524 (1960)
- 18 - F.F. Gaál, *Analyst* 112, 739 (1987)
- 19 - S. Pantel and H. Weisz, *Anal. Chim. Acta* 202, 1 (1987)
- 20 - H.A. Mottola and H.B. Mark Jr., *Anal. Chem.* 52, 31R (1980)
- 21 - H.A. Mottola and H.B. Mark Jr., *Anal. Chem.* 54, 62R (1982)
- 22 - H.A. Mottola and H.B. Mark Jr., *Anal. Chem.* 56, 96R (1984)
- 23 - H.A. Mottola and H.B. Mark Jr., *Anal. Chem.* 58, 264R (1986)
- 24 - H.A. Mottola, D. Pérez-Bendito and H.B. Mark Jr., *Anal. Chem.* 60, 181R (1988)
- 25 - R. Moldvai, PhD Thesis, University of Budapest, 1942 apud F.F. Gaál, *Analyst* 112, 739 (1987)
- 26 - K.B. Yatsimirskii and T.I. Fedorova, *Zh. Anal. Khim.* 18, 1300 (1967)
- 27 - H.J. Kelly and D.N. Hume, *Anal. Chem.* 36, 543 (1964)
- 28 - G.A. Vaughan and J.J. Swithenbank, *Analyst* 90, 594 (1965)
- 29 - H. Weisz and S. Pantel, *Anal. Chim. Acta* 62, 361 (1972)
- 30 - E.J. Greenhow, *Chem. Rev.* 77, 835 (1977)
- 31 - T.F.A. Kiss, *Talanta* 30, 771 (1983)
- 32 - F.F. Gaál, A.S. Topalov and Zs.J. Vitéz, *Microchem. J* 33, 71 (1986)
- 33 - E.J. Greenhow and L.E. Spencer, *Talanta* 24, 201 (1977)
- 34 - F.F. Gaál and B.J. Abramovic, *Microchem. J.* 27, 231 (1982)
- 35 - D. Manero-Ardila and E.J. Greenhow, *Anal. Proc.* 20, 130 (1983)

- 36 - E. J. Greenhow and L. E. Spencer, *Analyst* 98, 90 (1973)
- 37 - E. J. Greenhow and L. A. Dajer de Torrijos, *Analyst* 104, 801 (1979)
- 38 - E. J. Greenhow, *J. Chem. Soc., Perkin Trans II*, 1248 (1978)
- 39 - E. J. Greenhow and M. Kashanipour, *Analyst* 110, 1209 (1985)
- 40 - G. A. Vaughan, "Thermometric and Entalpimetric Titrimetry", Van Nostrand Reinhold, London, 1973
- 41 - E. J. Greenhow and L. H. Loo, *Analyst* 99, 360 (1974)
- 42 - Standardisation of Tar Products Tests Comittee, "Standard Methods of Testing Tar and its Products", 6th ed., Gomersal, yorkshire, 1967, p. 454.
- 43 - G. A. Vaughan and J. Swithembank, *Analyst* 95, 890 (1970)
- 44 - L. S. Bark and O. Ladipo, *Analyst* 101, 103 (1976)
- 45 - E. J. Greenhow and L. E. Spencer, *Talanta* 24, 201 (1977)
- 46 - E. J. Greenhow and L. E. Spencer, *Analyst* 47, 1384 (1975)
- 47 - E. J. Greenhow and L. E. Spencer, *Analyst* 98, 485 (1973)
- 48 - E. J. Greenhow and A. A. Shafi, *Proc. Anal. Div. Chem. Soc* 12, 286 (1975)
- 49 - E. J. Greenhow and A. A. Shafi, *Talanta* 23, 73 (1976)
- 50 - E. J. Greenhow and A. A. Shafi, *Analyst* 101, 421 (1976)
- 51 - H. A. Mottola, *Talanta* 16, 1267 (1969)
- 52 - M. S. Goizman, *Zavodsk. lab* 42, 630 (1970) apud F. F. Gaál and B. F. Abramovic, *Talanta* 31, 987 (1984)
- 53 - F. F. Gaál and B. F. Abramovic, *Talanta* 31, 987 (1984)
- 54 - B. F. Abramovic, F. F. Gaál and D. Z. Paunic, *Talanta* 32, 549

(1985)

- 55 - F.F. Gaál and B.F. Abramovic, *Talanta* 32, 559 (1985)
- 56 - B.F. Abramovic, F.F. Gaál and B.K. Abramovic, *J. Serb. Chem. Soc.* 51, 265 (1986)
- 57 - B.F. Abramovic, F.F. Gaál and E.K. Kurunczy, Third International Symposium on Kinetics in Analytical Chemistry, Dubrovnic - Cavtat, Yugoslavia, september, 1989
- 58 - L. Safarik and Z. Stránský, "Titrimetric Analysis in Organic Solvents" (Wilson and Wilson's Comprehensive Analytical Chemistry, Vol. 22), Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 1986, p. 259.
- 59 - N.F. Hall and J.B. Conant, *J. Amer. Chem. Soc.* 49, 3047 (1927)
- 60 - J.B. Conant and N.F. Hall, *J. Amer. Chem. Soc.* 49, 3062 (1927)
- 61 - J.T. Stok and W.C. Purdy, *Chem. Rev.* 57, 1159 (1957)
- 62 - R.G. Bates, "Determination of pH. Theory and Practice, 2nd ed., John Wiley and Sons, New York, 1973, p. 372.
- 63 - J.C. Fisher, Y. Anger, G. Delasalle and M. Wartel, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 88, 91 (1978)
- 64 - H. Zeidler, *Fresenius' Z. Anal. Chem.* 146, 251 (1955)
- 65 - B. Kalberg, *Anal. Chim. Acta* 66, 93 (1973)
- 66 - J.E. Taphorn, G.M. Davies and J.A. Caruso, *Talanta* 22, 611 (1975)
- 67 - B. Waligóra and M. Paluch, *Anal. Chim Acta* 119, 375 (1980)

- 68 - B. Waligóra and M. Paluch, *Anal. Chim Acta* 132, 229 (1981)
- 69 - P. Dynarowicz and M. Paluch, *Anal. Chim. Acta* 172, 73 (1985)
- 70 - G.A. Harlow, C.M. Noble and G.E.A Wyld, *Anal. Chem.* 28, 784 (1956)
- 71 - M.A.B. Gomes and L.O.S. Bulhões, *J. Electroanal. Chem* 165, 289 (1984)
- 72 - E.J. Greenhow and B.F. Al-Mudarris, *Talanta* 22, 417(1975)
- 73 - I. Prazack and J. Grimer, *Collection Czech. Chem. Commun.* 24 2049 (1959) apud L.Safarik and Z. Stránsky, "Titrimetric Analysis in Organic Solvents" (Wilson and Wilson's Comprehensive Analytical Chemistry, Vol. 22), Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 1986, p. 273
- 74 - M.D. Capelato e M.R. Martins, *Quimica Nova* 8, 240 (1985)
- 75 - K. Nomura and Y. Ujihira, *Anal. Chem.* 60, 2564 (1988)
- 76 - R.H. Cundiff and P.C. Markunas, *Anal. Chem* 28, 792 (1956)
- 77 - J.C. Fritz, "Acid-Base Titrations in Nonaqueous Solvents", Allyn and Bacon Inc., Boston, 1973, p. 64
- 78 - J. Minczewski and Z. Lada, *Rocz. Chem* 25, 1916 (1953) apud L.Safarik and Z. Stránsky, "Titrimetric Analysis in Organic Solvents" (Wilson and Wilson's Comprehensive Analytical Chemistry, Vol. 22), Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 1986, p. 274
- 79 - P.J. Peerce and A.J. Bard, *J. Electroanal. Chem.* 108, 121 (1980)
- 80 - M.L. Moss, J.H. Elliott and R.T. Hall, *Anal. Chem.* 20, 784

(1948)

- 81 - M.S. Jovanovic, F.F. Gaál and L.J. Bjelica, *Frezenius' Z. Anal. Chem.* 255, 277 (1971)
- 82 - W.R. Heumann and L. Safarik, *Can. J. Chem* 49, 1985 (1981)
apud L. Safarik and Z. Stránsky, "Titrimetric Analysis in Organic Solvents" (Wilson and Wilson's Comprehensive Analytical Chemistry, Vol. 22), Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 1986, p.274
- 83 - I.M. Raimundo Jr., "Estudo do comportamento Ácido-Base de Proteínas no Sistema DMSO-Água", Tese de Mestrado, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1989
- 84 - W.K. Seifert and R.M. Teeter, *Anal. Chem* 42, 180 (1970)
- 85 - P.P.C. Branco e M.A Ramos, *Boletim Técnico da Petrobrás* 24, 289 (1981)
- 86 - R.J. Parker and E.S.N. Chung, *J. Can. Pet. Technol.* 72 (1986)
- 87 - I. Dzidic, A.C. Somerville, J.C. Raia and H. V. Hart, *Anal. Chem* 60, 1318 (1988)
- 88 - IP Designation 177/64, IP Standards for Petroleum and its Products, Part I, Vol. 1, p. 177.1
- 89 - IP Designation 139/65, IP Standards for Petroleum and its Products, Part I, p. 139.1
- 90 - ASTM Designation D-664-80, Annual Book of ASTM Standards, Vol. 40, p. 178

- 91 - ASTM Designation D-974-80, Annual Book of ASTM Standards, Vol. 40, p. 332
- 92 - T. Nakajima and C. Tanobi, J. inst. Pet. 59, 32 (1973)
- 93 - E.J. Greenhow and A. Nadjafi, Anal. Chim Acta 109, 129 (1979)
- 94 - F. Borrull, V. Cerdá, J. Guasch and J. Torres, Thermochim. acta 98, 01 (1986)
- 95 - I.M. Kolthoff, E.B. Sandell, E.J. Meehan and S Bruckenstein, "Quantitative Chemical Analysis", 4th Ed., MacMillan Company, London, 1969, p. 1046
- 96 - S. Bruckenstein, Anal. Chem. 31, 1757 (1959)
- 97 - I.M. Kolthoff, E.B. Sandel, E.J. Mehan and S. Bruckenstein, "Quantitative Chemical Analysis", 4th Ed., The MacMillan Co. London, 1969, p.
- 98 - E.J. Greenhow and P. Vinas, Talanta 31, 611 (1984)
- 99 - J.F. Hazel and W.M. McNabb, Anal. Chim. Acta 15, 187 (1956)
- 100 - J.D. Lamb, J.E. King, J.J. Christensen and R.M. Izatt, Anal. Chem. 53, 2127 (1981)
- 101 - O.A. Olweiler, "Química Analítica Quantitativa", Vol. 3, Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., Rio de Janeiro, 1974, p.833
- 102 - R.R.U. de Queiroz, "Investigações Envolvendo Titulação Termométrica Catalítica", Tese de Doutorado, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 1988
- 103 - D.A. Skoog, "Principles of Instrumental Analysis", Saunders

College Publishing, New York, 1985, p.632

- 104 - H.H. Willard and A.W. Boldyreff, J. Am. Chem. Soc. 51, 471
(1929)
- 105 - R.G. Bates, Determination of pH: Theory and Practice, 2nd
ed., Willey, New York, 1973, p. 300.
- 106 - V.Z. Deal and G.E.A. Wyld, Anal. Chem. 27, 47 (1955)
- 107 - G.R. Sprengling, J. Am. Chem. Soc. 76, 1190 (1954)
- 108 - B.R. Warner and W.W. Haskell, Anal. Chem. 26, 770 (1954)
- 109 - L. Dajer de Torrijos and E.J. Greenhow, Proc. Analyt. Div.
Chem. Soc. 16, 7 (1979)
- 110 - E.J. Greenhow, A. Nadjafi and L. Dajer de Torrijos, Analyst
103, 411 (1978)
- 111 - I. Gyenes, "Titration in Non-Aqueous Media", D. Van Nostrand
Company, Budapest, 1967, p. 160
- 112 - S. Bywater, in A.D. Jenkins, Editor, "Progress in Polymer
Science", Vol. 4, Pergamon Press, Oxford, 1975, p. 35
- 113 - D.A. Owensby, A.J. Parker and J.W. Diggles, J. Am. Chem.
Soc. 96, 2682 (1974)
- 114 - L. Safarik and Z. Stránsky, "Titrimetric Analysis in Organic
Solvents" (Wilson and Wilson's Comprehensive Analytical
Chemistry, Vol. 22), Elsevier Science Publishers, Amsterdam,
1986, p. 51
- 115 - E.J. Greenhow and R. Hargitt, Proc. Soc. Analyt. Chem. 10,
276 (1973)
- 116 - R.M. Smith and A.E. Mantell, "Critical Stability Constants,

Plenum Press, New York, 1978, p. 38