

USO ANALÍTICO DO CALOR DE DILUIÇÃO

Célio Pasquini

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA

USO ANALÍTICO DO CALOR DE DILUIÇÃO

TESE DE MESTRADO

Célio Pasquini

Orientador: Prof. Dr. Wallace Alves de Oliveira

CAMPINAS - 1981

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

AOS MEUS PAIS E À NEIA

AGRADECIMENTOS

- ao Prof. Dr. Wallace Alves de Oliveira, pela compreensão e orientação amigável durante a realização deste trabalho;
- ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela concessão da bolsa de mestrado;
- ao pessoal da vidraria e da biblioteca pela presteza às nossas solicitações;
- ao meu irmão Celso Pasquini pela revisão do texto e ajuda prestada na redação deste trabalho;
- aos amigos e colegas que participaram do dia a dia deste trabalho sempre apresentando sugestões valiosas.

ÍNDICE

	<u>Página</u>
RESUMO	vii
ABSTRACT	viii
CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO	1
I-1. Calor de Solução Ideal	2
I-2. Calor de Solução não-Ideal	4
I-3. Calor de Diluição	7
I-4. Medida do Calor de Diluição	10
I-4.1. Medidas Calorimétricas Diretas Isotérmicas	10
I-4.2. Medidas Calorimétricas Diretas Adiabáticas	11
I-4.3. Fatores de Imprecisão na Medida do Calor de Diluição	15
I-5. Uso Analítico do Calor de Diluição	17
I-5.1. Aplicações Analíticas do Calor de Diluição	18
I-5.2. Teoria do Sinal Termométrico do Calor de Diluição	20
I-6. Objetivos	23
CAPÍTULO II - PARTE EXPERIMENTAL	25
II-1. Métodos de Obtenção do Sinal Analítico	25
II-2. O Sistema Termométrico	26
II-2.1. Cella de Diluição	26
II-2.2. Circuito de Medida da Resistência do Termistor	28
II-2.3. Sistema de Medida e Registro	29
II-3. Método de Operação do Sistema Termométrico	29
II-4. O Sinal Termométrico	31
CAPÍTULO III - USO DO CALOR DE DILUIÇÃO NA DETERMINAÇÃO DO SISTEMA ÁGUA-ETANOL	37

III-1. Introdução	37
III-2. Parte Experimental.....	43
III-2.1. Preparação dos Padrões	43
III-2.2. Condições Experimentais	44
III-3. Resultados	45
III-3.1. Reprodutibilidade das Medidas Termométricas	45
III-3.2. Curva de Calibração Obtida pelo Método I.	47
III-3.3. Curva de Calibração para o Intervalo Linear (Método I)	47
III-3.4. Curva de Calibração Obtida pelo Método II	51
III-3.5. Análise de Amostras Sintéticas de Etanol pelo Método I	53
III-3.6. Análises de Etanol Comercial pelo Método II	55
III-3.7. Estudo do Efeito da Temperatura sobre o Sinal Analítico	57
III-4. Discussão	59
CAPÍTULO IV - USO DO CALOR DE DILUIÇÃO NA DETERMINAÇÃO DE 2-PROPANONA (ACETONA)	63
IV-1. Introdução	63
IV-2. Parte Experimental.....	66
IV-2.1. Condições Experimentais	66
IV-3. Resultados	67
IV-3.1. Reprodutibilidade das Medidas Termométricas	67
IV-3.2. Curva de Calibração para o Método I	69
IV-3.3. Curva de Calibração para o Método II	69
IV-3.4. Análise de Amostras Sintéticas de Acetona pelos Métodos I e II	72
IV-4. Discussão	75
CAPÍTULO V - USO DO CALOR DE DILUIÇÃO NA DETERMINAÇÃO DE ÁCIDO CLORÍDRICO	77

V-1. Introdução	77
V-2. Parte Experimental.....	79
V-2.1. Condições Experimentais	79
V-3. Resultados	80
V-3.1. Reprodutibilidade das Medidas Termométricas	80
V-3.2. Curva de Calibração	81
V-3.3. Análise de Amostras Sintéticas de Ácido Clorídrico	83
V-4. Discussão	83
CAPÍTULO VI - CONCLUSÕES	85
APÊNDICES	
I- Análise de Etanol e Acetona por Picnometria	88
II- Análise de Ácido Clorídrico por Volumetria	91
BIBLIOGRAFIA	93

RESUMO

O calor de diluição é utilizado como fonte de sinal analítico termométrico em dois procedimentos no desenvolvimento de métodos analíticos. A aparelhagem empregada se assemelha àquela utilizada pela entalpimetria de injeção direta. Resultados experimentais mostram que os procedimentos de diluição diferentes levam a resultados analíticos distintos com respectivas vantagens e desvantagens. Os sistemas água-etanol e água-acetona são estudados pelos dois procedimentos e os resultados demonstram que o calor de diluição pode ser utilizado satisfatoriamente como fonte de sinal analítico. O ácido clorídrico, por razões experimentais, é estudado somente por um dos métodos que fornece bons resultados para determinações feitas em altas concentrações do ácido.

ABSTRACT

The heat of dilution is used as a source of an analytic signal by two procedures, in the development of analytical methods. The apparatus employed is similar to that of direct injection enthalpimetry. Experimental data show that different dilution procedures lead to distinct analytical results, with respective advantages and disadvantages. The systems water-ethanol and water-acetone are studied by both procedures and the results demonstrate that the heat of dilution can be used as a satisfactory analytical signal. The hydrochloric acid, for experimental reasons, is studied only by one method, which yields good results for determinations in high concentration.

Capítulo I

INTRODUÇÃO

Uma solução pode ser definida como uma mistura, de duas ou mais espécies químicas, que resulta em um sistema constituído de uma só fase. As limitações, causas e efeitos da formação de tal sistema dependem da natureza das substâncias envolvidas na sua constituição. Dentre os efeitos observados durante a formação de uma solução é de particular interesse para este trabalho, aquele denominado de calor de solução ou calor de mistura. Tal fenômeno, observado como resultado das diversas interações entre as espécies constituintes da solução, é tratado termodinamicamente, em primeira aproximação, introduzindo-se o conceito de solução ideal. Para soluções reais, onde se observam desvios da idealidade, o tratamento ideal é utilizado como referência, a partir do qual se pode concluir sobre as propriedades de tais soluções.

O tratamento termodinâmico que se segue, como é de interesse para o presente trabalho, será restrito a soluções binárias, nas quais os seus constituintes serão designados pelos números 1 e 2. Qualquer referência específica a uma função ou parâmetro termodinâmico de um dos constituintes será designada pelo subscrito 1 ou 2.

I-1. Calor de Solução Ideal

Uma solução ideal pode ser termodinamicamente definida como aquela na qual a atividade de cada um de seus constituintes é igual à sua fração molar na solução, sobre toda a faixa de composição e sobre faixas de temperatura e pressão diferentes de zero (1). Pode-se então escrever, para o constituinte 1

$$a_1^i = \frac{f_1^i}{f_1^o} = x_1 \quad (1.1)$$

onde a_1^i é a atividade do constituinte 1, assumindo-se o comportamento ideal; f_1^i e f_1^o são, respectivamente, as fugacidades do constituinte na solução e puro, assumindo-se o mesmo comportamento, e x_1 sua fração molar.

A fugacidade de uma substância em dois estados é relacionada com a sua energia livre molar nos dois estados por

$$\bar{G}_1 - G_1^o = RT \ln \left(\frac{f_1}{f_1^o} \right) = RT \ln a_1 \quad (1.2)$$

onde $\bar{G}_1$ é a energia livre de Gibbs parcial molar do constituinte em um estado qualquer, G_1^o é a energia livre do constituinte puro, R a constante dos gases e T a temperatura absoluta.

De (1.1) e (1.2) pode-se concluir, para a formação de uma solução que

$$\bar{G}_1^{s,1} - G_1^o = RT \ln x_1 \quad (1.3)$$

e, analogamente, para o constituinte 2,

$$\bar{G}_2^{s,i} - G_2^0 = RT \ln x_2 \quad (1.4)$$

A variação da energia livre de Gibbs devido a formação de uma solução ideal ($\Delta G^{s,i}$) é, portanto

$$\Delta G^{s,i} = n_1(\bar{G}_1^{s,i} - G_1^0) + n_2(\bar{G}_2^{s,i} - G_2^0) \quad (1.5)$$

onde n_1 e n_2 são os números de moles dos componentes da solução. Substituindo-se (1.3) e (1.4) em (1.5) tem-se

$$\Delta G^{s,i} = RT(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) \quad (1.6)$$

onde $\Delta G^{s,i}$ é a energia livre de Gibbs de formação de uma solução binária ideal.

A entropia de formação de uma solução ideal ($\Delta S^{s,i}$) pode ser encontrada pela seguinte relação termodinâmica

$$\Delta S^{s,i} = - \left(\frac{\partial \Delta G^{s,i}}{\partial T} \right)_{P,x} \quad (1.7)$$

onde x representa a composição da solução e P a pressão. De (1.6) e (1.7) conclui-se que

$$\Delta S^{s,i} = -R(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) \quad (1.8)$$

O calor de formação($\Delta H^{s,i}$) de uma solução binária ideal pode ser dado pela equação

$$\Delta H^{s,i} = \Delta G^{s,i} + T \Delta S^{s,i} \quad (1.9)$$

Utilizando-se das expressões (1.6) e (1.8) pode-se observar que o calor de solução, assumindo-se um comportamento ideal, é

$$\Delta H^{s,i} = 0 \quad (1.10)$$

Tal resultado provém certamente do fato de que a consideração da formação de uma solução ideal necessita da hipótese de que, entre os seus constituintes, não exista interações de espécie alguma.

1-2. Calor de Solução não-Ideal

Para soluções reais, cujos constituintes não possuem atividade igual à sua fração molar na solução, é conveniente definir o coeficiente de atividade(γ) de um componente como

$$\gamma_1 = \frac{a_1}{x_1} \quad (1.11)$$

sendo γ_1 o coeficiente de atividade do constituinte 1 e, tanto a_1 como x_1 , definidos no item (I-1). Utilizando-se o tratamento ideal como referência para o processo de formação de uma solução, pode-se representar as alterações nas propriedades das soluções não-

ideais, como desvios do comportamento ideal.

O valor do coeficiente de atividade mostra a extensão de tais desvios, desde pequenos, quando γ é aproximadamente igual a 1, até grandes, quando γ difere, consideravelmente deste valor, para mais ou para menos. Aplicando-se a equação (1.11) em (1.2) para o componente 1 tem-se que

$$\Delta G_1^S = n_1 RT \ln x_1 + n_1 RT \ln \gamma_1 \quad (1.12)$$

onde ΔG_1^S é a variação de energia livre devida ao componente 1 quando da formação da solução não-ideal. A energia livre total de formação da solução (ΔG^S) será

$$\Delta G^S = RT(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) + RT(n_1 \ln \gamma_1 + n_2 \ln \gamma_2) \quad (1.13)$$

Observando-se a expressão (1.13) pode-se definir o termo "função de excesso" para representar a parte da expressão de qualquer função termodinâmica, que é acrescida àquela proveniente do tratamento termodinâmico, que assume o comportamento ideal para uma solução. No caso da energia livre, por observação das equações (1.6) e (1.13), tem-se que

$$\Delta G_e^S = RT(n_1 \ln \gamma_1 + n_2 \ln \gamma_2) \quad (1.14)$$

onde ΔG_e^S é a energia livre de excesso.

Das equações (1.7) e (1.14) pode-se encontrar a variação de entropia de excesso (ΔS_e^S) como sendo

$$\Delta S_e^S = -RT \left(n_1 \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial T} + n_2 \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial T} \right)_{P,x} + R(n_1 \ln \gamma_1 + n_2 \ln \gamma_2) \quad (1.15)$$

Utilizando-se da equação (1.10) e da definição de função de excesso temos que

$$\Delta H_e^S = \Delta H^S \quad (1.16)$$

onde ΔH_e^S é o calor de solução de excesso.

Das equações (1.9), (1.14) e (1.15) conclui-se que

$$\Delta H^S = -RT^2 \left(n_1 \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial T} + n_2 \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial T} \right)_{P,x} \quad (1.17)$$

onde ΔH^S é o calor de solução não-ideal.

Ao calor de solução não-ideal, dá-se também o nome de calor integral de solução, em razão do fato de que ele representa o efeito total observado, desde a adição da primeira quantidade de um constituinte puro em outro que se encontra também puro, até se completar a formação da solução, com a adição da última parte de um constituinte puro a uma solução de composição já próxima da final.

O calor integral de solução é resultado, como eviden -

ciam as equações (1.10) e (1.17), da não idealidade das soluções reais. A não-idealidade provém dos diversos tipos de interações que podem ocorrer entre os constituintes em solução e pode ser tratada através de modelos apropriados. Quando os constituintes de uma solução são formados de moléculas apolares, a atração molecular que determina o calor de solução é devida somente a atuação das forças de London(2) existentes entre dipolos instantâneos e dipolos instantâneos induzidos. Para soluções de constituintes polares e iônicos, os efeitos de interação entre dipolos permanentes, íon-dipolo e a formação de pontes de hidrogênio, podem ter um papel fundamental na determinação do calor de solução. Estas interações são particularmente encontradas em soluções aquosas, nas quais são difíceis de serem totalmente previstas através de modelos simples. Mesmo para a água pura, os modelos se diversificam(3) na tentativa de se explicar as propriedades de tais soluções sem, contudo, serem completamente satisfatórios, permanecendo; o calor de diluição, como uma grandeza difícil de ser prevista teoricamente.

I-3. Calor de Diluição

O termo "diluição" está relacionado com a definição, para uma solução binária, de um solvente e um soluto pois o seu emprego geralmente implica em uma alteração da composição da solução na qual a fração molar do solvente sofre um acréscimo em relação àquela inicial. A distinção entre soluto e solvente é, con

tudo, arbitrária, podendo ser definida em relação à quantidade relativa de cada componente. Atribui-se, então, a qualidade de solvente àquele presente com maior fração molar. Quando um dos constituintes é líquido e o outro sólido ou gasoso, o primeiro é designado como solvente. Pode-se, porém, interpretar o termo "diluição" como uma alteração da composição da solução devido ao aumento da quantidade de somente um dos componentes, independentemente, de sua classificação como soluto ou solvente. Este procedimento é útil em soluções de constituintes líquidos, miscíveis em qualquer proporção, onde a definição com base nas quantidades relativas se torna difícil, em virtude da variação da composição da solução. O presente trabalho, adotou este último critério em relação à água, constituinte de todas as soluções binárias estudadas.

A variação de entalpia observada no processo de diluição, recebe o nome de calor de diluição. Este fenômeno pode ser tratado, termodinamicamente e de maneira empírica, utilizando-se a equação (1.17) e supondo-se um aumento da quantidade do constituinte 1 desde n_1 até n_1' , permanecendo o número de moles do constituinte 2 (n_2) inalterado. Para a nova solução tem-se que o calor de solução ($\Delta H^{s'}$) é

$$\Delta H^{s'} = -RT^2 \left(n_1' \frac{\partial \ln \gamma_1'}{\partial T} + n_2 \frac{\partial \ln \gamma_2'}{\partial T} \right)_{P, x'} \quad (1.18)$$

O calor de diluição (ΔH^d) será então

$$\Delta H^d = \Delta H^{s'} - \Delta H^s \quad (1.19)$$

Substituindo-se as equações (1.17) e (1.18) em (1.19) tem-se

$$\Delta H^d = -RT^2 \left\{ n_1' \left(\frac{\partial \ln \gamma_1'}{\partial T} \right)_{P, x'} - n_1 \left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial T} \right)_{P, x} - n_2 \left[\left(\frac{\partial \ln \gamma_2'}{\partial T} \right)_{P, x'} - \left(\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial T} \right)_{P, x} \right] \right\} \quad (1.20)$$

A equação (1.20) mostra que o calor de diluição é também função da não-idealidade de uma solução e reflete, portanto, as interações que passam a ocorrer com o aumento da quantidade de um dos constituintes. Naturalmente, o efeito total de variação de entalpia, dependerá da composição inicial e da final para a qual a solução é levada pela diluição. A intensidade segundo a qual as interações passam a ocorrer, depende da quantidade do agente que as efetua. Certas interações passam a ocorrer somente a partir de uma determinada composição, o que faz mais crítica a dependência do calor de diluição em relação à composição inicial e final da solução.

Ao se aumentar continuamente a fração molar de um constituinte, a grandeza do calor de diluição tende a diminuir até se tornar desprezível. Tal situação é denominada de diluição infinita e é devida ao fato de que as interações entre a quantidade do constituinte adicionado e a solução, bastante diluída, não diferem, apreciavelmente, daquelas existentes no próprio constituinte puro.

I-4. Medida do calor de diluição

Os valores experimentais para o calor de diluição podem, em princípio, ser obtidos de duas maneiras distintas: medidas calorimétricas diretas ou utilizando-se da equação

$$\Delta H^d = \Delta G^d - T \left(\frac{\partial \Delta G^d}{\partial T} \right)_P \quad (1.21)$$

onde ΔH^d é o calor de diluição, ΔG^d a energia livre de diluição e T é a temperatura absoluta. A dependência da energia livre em relação a temperatura pode ser encontrada através de medidas da pressão de vapor da solução em várias temperaturas, antes e após se efetuar a diluição. Além da dificuldade de determinação da pressão total e das pressões parciais, em soluções de constituintes voláteis, através da composição do vapor; medidas bastantes exatas da energia livre, levam a erros relativamente grandes ao se determinar o calor de diluição. Estes erros são devidos ao tipo de relação entre ΔH^d e ΔG^d , que faz com que, uma incerteza na determinação de ΔG^d , acarrete um erro muitas vezes maior no valor de ΔH^d . Por estas razões, as medidas do calor de diluição, de maneira mais frequente, são obtidas de forma mais prática, exata e precisa, através de medidas calorimétricas diretas.

I-4.1. Medidas Calorimétricas Diretas Isotérmicas.

As medidas do calor de diluição podem ser feitas dire-

tamente de duas maneiras: adiabaticamente e isotermicamente.

De maneira isotérmica, o calor de diluição pode ser medido com a utilização de um calorímetro de Bunsen (4). Este aparelho utiliza um líquido que se encontra parcialmente congelado em torno de uma câmara onde se realizará a diluição. A quantidade de calor desprendida ou absorvida durante a diluição causa a fusão ou solidificação de uma pequena quantidade do líquido e uma consequente dilatação ou contração no volume total do líquido, o que pode ser determinado através de um capilar ligado à câmara do líquido. Para determinações termodinâmicas, pode-se calibrar tal sistema eletricamente, utilizando-se de uma resistência elétrica conhecida, pela qual se faz fluir, por um tempo determinado, uma corrente também conhecida.

Outros calorímetros isotérmicos têm sido descritos (5), porém se apresentam pouco convenientes para se obter medidas que se destinam, não ao conhecimento termodinâmico do calor de diluição, mas a obtenção de um sinal analítico que possibilite a determinação da composição da solução e que, portanto, exigem uma grande praticidade de operação instrumental.

I-4.2. Medidas Calorimétricas Diretas Adiabáticas.

A determinação do calor de diluição de forma adiabática, baseada no aumento ou decréscimo da temperatura do interior de um frasco termicamente isolado, após a diluição, apresenta-se de maneira mais conveniente para a obtenção de um sinal analítico, pois

tal método utiliza aparelhagem relativamente simples, de fácil operação e que pode fornecer medidas de boa precisão.

Basicamente, a aparelhagem necessária para se conhecer o calor de diluição se resume em: recipiente termicamente isolado, termômetro, sistema de adição do diluente, sistema de agitação, sistema de termostatização entre diluente e solução. Caso se trate de medidas termodinâmicas, necessita-se também de um sistema de calibração, geralmente do tipo elétrico, como descrito anteriormente. Em termos de obtenção de sinais analíticos, contudo, este último componente não se faz necessário, como se verá posteriormente.

Qualquer recipiente utilizado em estudos calorimétricos adiabáticos de reações em solução, pode ser empregado (6). Um frasco comum de Dewar, por exemplo, pode fornecer bons resultados para medidas tomadas rapidamente, nas quais as trocas de calor com o meio ambiente são pequenas. Certos cuidados devem ser tomados quando se trabalha com líquidos muito voláteis e de baixo calor de diluição, pois em tais circunstâncias, a evaporação ou condensação dos vapores poderá ocorrer, como consequência da alteração da composição da solução e simultânea variação nas pressões de vapor dos componentes da solução. Este fenômeno pode causar uma absorção ou liberação de calor, em quantidade equivalente àquela proveniente da diluição. Para se evitar tal fato, o desenho do recipiente, no qual se efetuará a diluição, deve ser tal que o espaço para o vapor seja eliminado (7).

O termômetro, age como indicador de alterações energé-

ticas no calorímetro e aquele que tem sido utilizado com maior frequência é o termistor, em substituição a outros menos sensíveis e de várias outras desvantagens. Um termistor, é um semicondutor construído de óxidos metálicos cuja resistência elétrica varia grandemente com alterações da temperatura (8). O uso de termistores como sensores térmicos, provém de suas inúmeras qualidades, dentre as quais se destacam, a sua alta sensibilidade e precisão (9), alta velocidade de resposta a variações de temperatura, seu pequeno tamanho e conseqüente baixa capacidade calorífica. Estudos sobre a modificação das características dos termistores com o seu envelhecimento, têm demonstrado a sua boa estabilidade (10). Possuindo alta resistência, o efeito Joule de aquecimento, produzido pela passagem de corrente do circuito de medida, torna-se desprezível.

Para se medir a variação de resistência do termistor com a temperatura, utiliza-se geralmente um circuito bastante simples denominado de ponte de Wheatstone que acoplado a um registrador potenciométrico pode fornecer medidas bastante precisas (9). A variação da resistência do termistor e da tensão de saída da ponte de Wheatstone devido a alterações de temperatura, não são linearmente dependentes para grandes variações de temperatura. De uma maneira geral, a variação da resistência e a tensão de saída do circuito são funções lineares, com um erro de aproximadamente 1%, de variações de temperatura da ordem de 0,5 K (11).

O diluente pode ser adicionado de várias formas: encapsulado em pequenos recipientes de vidro que podem ser quebrados -

no interior do frasco de diluição; por injeção, com o diluente externo ao frasco; por injeção, com o diluente interno e em contac-to térmico com a solução. O primeiro modo tem como inconveniente a falta de praticidade, pois seriam necessárias operações demoradas e tediosas de empacotamento e, também, a reprodutibilidade da quantidade de líquido adicionada seria difícil de se conseguir. Além disso, a quebra da cápsula pode causar uma liberação de calor, sendo necessários, então, cuidados especiais com a sua construção. O segundo modo, necessita de que os frascos contendo diluente e solução, estejam presentes em meio termostatzado para - se evitar erros devido a diferença de temperatura entre eles. O terceiro método é mais adequado para ser utilizado com finalidade analítica por ser bastante prático e dispensar o uso de um termostato, pois os líquidos, estando em contacto térmico, entrarão em equilíbrio após um tempo relativamente curto, tornando o erro acima citado, inexistente. Neste método, uma serpentina ou uma pipeta imersas na solução podem ser utilizadas. Caso se deseje efetuar uma grande diluição, a posição do diluente e da solução podem ser trocadas sem dificuldades. A utilização da serpentina, geralmente construída de polietileno (12) apresenta a vantagem de possuir uma rápida termostatização devido a sua grande superfície de contacto, porém, a reprodutibilidade de adição fica, por este mesmo fato, comprometida, além do que, a capacidade calorífica total do sistema é aumentada pela quantidade relativamente grande de material da serpentina. A pipeta imersa, quase sempre feita de vidro, com o diluente acumulado em seu bulbo, de menor super-

fície de contacto, leva mais tempo até a termostatização, porém a reprodutibilidade de adição é melhor e a sua contribuição à capacidade calorífica do sistema é menor permitindo medidas com uma maior sensibilidade.

Antes e após a adição do diluente à solução, uma boa agitação deve providenciar a homogeneização térmica e material dos constituintes do recipiente, possibilitando medidas mais precisas da variação de temperatura. A agitação pode ser conseguida com a aparelhos mecânicos ou com agitadores magnéticos, sendo que estes últimos são mais práticos. Em qualquer uma das opções, deve-se tomar cuidado com o efeito térmico proveniente do movimento dos agitadores e de atrito com a superfície do recipiente, no caso do magnético. Geralmente, tal efeito é desprezível em relação a variação térmica que deve ocorrer em função da diluição.

I-4.3. Fatores de Imprecisão na Medida do Calor de Diluição.

A medida calorimétrica adiabática do calor de diluição está sujeita a vários fatores de imprecisão. A troca de calor com o meio ambiente pode causar sérios erros; para evitá-los, um isolamento térmico eficiente deve ser providenciado ou, na pior das hipóteses, deve-se ter um conhecimento quantitativo da troca térmica, que permita futuras correções.

A temperatura, pode exercer influência em parâmetros experimentais ou diretamente sobre o valor do calor de diluição. Em

relação aos parâmetros experimentais, a temperatura pode exercer influência sobre as quantidades de diluente e solução utilizadas, devido à dilatação térmica, caso estas sejam medidas volumetricamente. A intensidade da troca térmica entre o recipiente e o meio ambiente é um fator que depende da diferença de temperatura entre os dois locais. Diferenças térmicas pequenas levam a resultados mais precisos. Ainda sobre parâmetros experimentais, a temperatura em que se efetua a diluição, determina a sensibilidade do termistor, como se pode notar pela equação que representa a sua sensibilidade(S) (9)

$$S = \frac{EB}{4T^2} \quad (1.22)$$

onde E é a tensão aplicada na ponte, B é um parâmetro característico do termistor e T é a temperatura absoluta. Variações da sensibilidade são observadas para alterações relativamente grandes da temperatura na qual se efetua a diluição.

O calor de diluição (ΔH^d) pode ser expresso, termodinamicamente, pela expressão

$$\Delta H^d = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad (1.23)$$

onde C_p é a capacidade calorífica a pressão constante da solução resultante da diluição. Um efeito da temperatura sobre o valor de C_p , reflete-se diretamente na grandeza do calor de diluição. Para a maioria dos sistemas, porém, ele difere muito pouco em

faixas estreitas de variação de temperatura. Por exemplo, para uma solução água-etanol com título em massa de 48% em relação ao álcool, a variação média de C_p observada no intervalo de 296 a 314K é de um aumento aproximadamente igual a 0,3% por grau.

Outros fatores de imprecisão, como a variação da tensão aplicada no circuito de medida, efeito de atrito do agitador magnético e reprodutibilidade da capacidade calorífica do recipiente de diluição, são facilmente mantidos sobre controle.

I-5. Uso Analítico do Calor de Diluição.

Os métodos termométricos de análise, de uma maneira geral, tiveram um grande avanço após a difusão do uso do termistor como sensor térmico, desenvolvido no início da década de 40. Desde então, quase todo fenômeno térmico, envolvendo uma espécie que se deseje determinar e que libere ou absorva uma quantidade de calor, pode ser utilizado na análise termométrica desta espécie. Na maioria dos casos, o fenômeno é uma reação química. Através de uma reação, uma espécie pode ser determinada, comumente, de duas maneiras distintas: por titulação termométrica ou por entalpimetria de injeção direta.

A determinação por titulação termométrica consiste na adição de um reagente em um frasco adiabático, que contém a solução da espécie a ser determinada. Pode-se anotar a temperatura após cada adição conhecida do reagente ou seguir a sua variação com o uso de um registrador. Ao se esgotar a quantidade de titu-

lado presente, ocorre uma variação térmica diferente que indica o ponto final da titulação. O conhecimento da concentração de reagente e da reação que este promove com a espécie a ser determinada, leva ao conhecimento da sua concentração.

O método de entalpimetria de injeção direta consiste em se adicionar, também em um frasco adiabático, o reagente em quantidade fixa e em excesso, sobre a solução que contém a espécie a ser determinada. A variação de temperatura resultante da reação é proporcional à quantidade da espécie presente. Comumente, (12) utiliza-se de curvas de calibração obtidas com soluções padrão da espécie a ser determinada.

O calor de diluição não provém de uma reação química, mas sim de uma série de interações consideradas fracas. Porém, foi demonstrado (1.20) que ele pode ser função da quantidade da espécie presente em solução, quando da sua diluição e portanto utilizado como fonte termométrica de sinal analítico.

A ausência de uma estequiometria definida que determine o calor de diluição exclui a titulação termométrica como técnica de aproveitamento analítico desta grandeza. A entalpimetria de injeção direta, contudo, pode ser utilizada através da construção de curvas de calibração com padrões submetidos a um procedimento de diluição reprodutível.

I-5.1. Aplicações Analíticas do Calor de Diluição.

Em 1917, Richmond e Merreywether (13) publicaram um ar-

tigo descrevendo um método de determinação de ácido sulfúrico, baseado no calor de diluição deste ácido em água. Os autores atribuem a idéia a C. B. Howard que comunicou seus resultados ao Finsbury Technical College Chemical Society em 1886. O método é muito simples. As medidas da variação de temperatura proveniente da diluição de 5 cm³ de ácido em 400 g de água, contidos no interior de um frasco de Dewar, são tomadas com o uso de um termômetro de mercúrio. Devido à grande variação de temperatura e à pequena quantidade de ácido, a termostatização dos dois líquidos não mereceu atenção dos autores. Na faixa de 92 a 98% em massa, o teor de ácido pode ser calculado com o uso da equação

$$C = 100 - 7,6 (3,994 - R) \quad (1.24)$$

onde C é o título em massa do ácido sulfúrico e R é a variação de temperatura após a diluição. Os resultados estão em boa concordância com o método volumétrico.

No ano de 1975, Hagedorn e Peuschel (14) no seu artigo descrevendo a aplicação de um sistema termométrico na análise de substâncias em alta concentração, utilizaram-se do calor de diluição como sinal analítico, na determinação de soluções concentradas de cloreto de sódio e de etanol. O sistema é automático e utiliza-se da aparelhagem denominada "Auto-analyser" da indústria Technicon. Os autores demonstram que nas faixas de 160-240 g.l⁻¹ de cloreto de sódio e 40-60% em volume de etanol, as respostas são lineares. A precisão obtida em cada uma das determinações é

de $1,1 \text{ g.l}^{-1}$ e $0,3\%$.

Em 1978, encontram-se publicados dois artigos bastante semelhantes (15-16). Um deles, de Tep e Brun (15), descreve a aplicação do mesmo aparelho descrito por Hagedorn e Peuschel (14), na análise do teor alcoólico de vinhos através do calor de diluição. A precisão conseguida pelo método é melhor que $0,1\%$. O sinal termométrico provém da diluição de uma solução preparada com 790 g de perclorato de sódio, 300 cm^3 de etanol e água suficiente para 1 dm^3 de solução. Tal diluição é um fenômeno endotérmico. Uma termostatização de $\pm 0,001 \text{ K}$ se torna necessária, entre a amostra e a solução, para determinações com a precisão indicada. Os resultados estão em concordância com o método picnométrico.

O outro artigo, de Dupont (16), descreve o mesmo aparelho e sua utilização na determinação de soluções alcoólicas de concentração elevada. No artigo, existe um estudo mostrando que pequenas quantidades de várias substâncias não interferem consideravelmente nas determinações. A solução de perclorato utilizada é preparada com a diluição de 380 g de perclorato de sódio em 1 dm^3 de solução. A velocidade de análise é de 20 amostras por hora.

I-5.2. Teoria do Sinal Termométrico do Calor de Diluição.

Baseando-se na equação 1.20, pode-se escrever simplifadamente

$$\Delta H^d = f(C) \quad (1.25)$$

ou seja, o calor de diluição (ΔH^d) pode ser função da concentração C de uma espécie que se deseje determinar, presente em uma solução binária. A natureza do sistema binário, determina a expressão de $f(C)$ e também a faixa de concentração para a qual ΔH^d é uma função biunívoca. A expressão de $f(C)$ depende também do tipo de diluição a que é submetido o sistema, podendo ser totalmente diferente para procedimentos de diluição distintos, que favoreçam um ou outro tipo de interação entre soluto e solvente.

A variação de temperatura proveniente do calor de diluição depende da capacidade calorífica, à pressão constante, total do sistema resultante da diluição. Pode-se escrever, considerando-se a capacidade calorífica total (C_p^t) constante com a temperatura, que

$$\Delta T_d = \frac{\Delta H^d}{C_p^t} \quad (1.26)$$

onde T_d é a variação de temperatura proveniente do calor de diluição. A capacidade calorífica total pode ser dividida em duas partes: uma referente à solução (C_p^s) e outra devida ao recipiente e artefatos utilizados na diluição e na medida do sinal (C_p^r). Portanto, pode-se escrever

$$C_p^t = C_p^r + C_p^s \quad (1.27)$$

O valor de C_p^r é facilmente mantido constante se cuidados experimentais forem tomados no sentido de se utilizar sempre de proce-

dimentos que promovam a reprodutibilidade do contacto da solução com as partes componentes da aparelhagem de diluição e medida do sinal. A capacidade calorífica final da solução (C_p^s), contudo, depende da concentração final para a qual ela é levada pela diluição. Se a mesma quantidade de solvente for adicionada no procedimento de diluição, C_p^s dependerá de C , a concentração inicial da espécie a ser determinada, pois cada concentração inicial, determinará a final.

A variação de temperatura é, portanto, dependente de dois parâmetros, ΔH^d e C_p^t , que são funções da concentração da espécie a ser determinada, ou seja

$$\Delta T_d = f(H^d, C_p^t) \quad (1.28)$$

Conseqüentemente, ΔT_d pode ser função desta concentração

$$\Delta T_d = f'(C) \quad (1.29)$$

A expressão de $f'(C)$ não deve ser simples, principalmente pela dependência simultânea de ΔH^d e C_p^t . Sendo dependente do calor de diluição, a variação de temperatura deve estar sujeita, entre outras, às influências dos mesmos fatores que determinam aquela grandeza. Desta forma, o processo de diluição deve alterar a função $f'(C)$ bem como a faixa para a qual ΔT_d é função biunívoca da concentração.

A dificuldade de se determinar teoricamente a expres-

são de $f'(C)$, por causa dos inúmeros parâmetros nela envolvidos , e a necessidade de praticidade requerida por um método analítico, fazem com que $f'(C)$ seja determinada de maneira mais conveniente através de medidas experimentais obtidas com o uso de padrões em condições adequadas para a finalidade do método. Caso seja analiticamente útil, uma equação empírica para $f'(C)$ poderá ser determinada em função dos resultados experimentais obtidos ou, na impossibilidade, o sinal poderá sempre ser interpretado graficamente.

I-6. Objetivos.

O estudo da aplicação do calor de diluição como fonte de sinal analítico termométrico constitui-se no maior objetivo deste trabalho. Apesar dos trabalhos recentes (14-16) utilizando o calor de diluição da forma descrita, novas tentativas podem fornecer resultados diversos. As tentativas de aplicação analítica serão feitas sem a utilização de reagentes e com o uso de aparelhagem simples e facilmente disponível em laboratório.

O estudo do sinal termométrico em relação a procedimentos distintos de diluição é um assunto não comentado em nenhum dos trabalhos recentemente publicados. É objetivo deste estudo, verificar a viabilidade de aplicação de dois métodos de obtenção do sinal termométrico e compará-los quanto aos resultados conseguidos. Em relação à aplicação analítica do calor de diluição, três substâncias serão estudadas com a finalidade de determiná-las,

quando presentes em soluções aquosas: Etanol, 2-Propanona e Ácido Clorídrico.

Capítulo II

PARTE EXPERIMENTAL.

A medida do calor de diluição de forma direta e adiabática, como foi posto anteriormente (I-4.2), apresenta-se mais conveniente para utilização com objetivos puramente analíticos. O sinal analítico proveniente do calor de diluição pode ser representado (ver item I-5.2) pela variação de temperatura do interior do recipiente adiabático no qual se efetuou a diluição. A aparelhagem descrita nos itens seguintes, bem como os procedimentos de obtenção do sinal analítico e a sua análise foram os empregados no desenvolvimento dos métodos manuais de análise de etanol, acetona e ácido clorídrico, com base na variação térmica causada pela diluição de soluções aquosas destas substâncias.

II-1. Métodos de Obtenção do Sinal Analítico.

Os dados experimentais, mostram a viabilidade da aplicação de dois métodos na obtenção da diluição da amostra a ser analisada. No primeiro (I), leva-se a amostra à diluição infinita (I-3). Para isso, dilui-se um volume fixo da amostra em um volume de solvente, também fixo, mas suficientemente grande para se conseguir tal efeito. No segundo (II), efetua-se uma pequena diluição da amostra, adicionando-se um volume fixo do solvente em um volume constante, relativamente grande, da amostra. Deste pon-

to para a frente, os dois métodos serão respectivamente denominados: "método I" e "método II".

Os sinais obtidos pelos dois procedimentos são diferentes para a mesma amostra e os resultados obtidos serão analisados posteriormente para as substâncias estudadas.

II-2. O Sistema Termométrico.

O sistema que permite obter a variação de temperatura a pós a diluição da amostra analisada é constituído, basicamente, de três partes: cela de diluição, circuito de medida da variação de resistência do termistor e sistema de medida e registro do sinal.

II-2.1. Cela de Diluição.

A figura 2.1 na página 27, permite visualizar os componentes da cela onde se efetua a diluição da amostra a ser analisada. O frasco de Dewar utilizado tem capacidade nominal de 100 ml possuindo uma tampa, também evacuada, onde se adaptam o arranjo do termistor e o sistema de adição do diluente ou solução.

O termistor tem resistência nominal igual a 2200 ohms a 298 K e sensibilidade aproximada de -54 ohms.K^{-1} na mesma temperatura. Um tubo de vidro de 4 mm de diâmetro externo, serve de proteção para o termistor sendo que a parte sensível deste se encontra imersa em mercúrio, que facilita o contacto térmico.

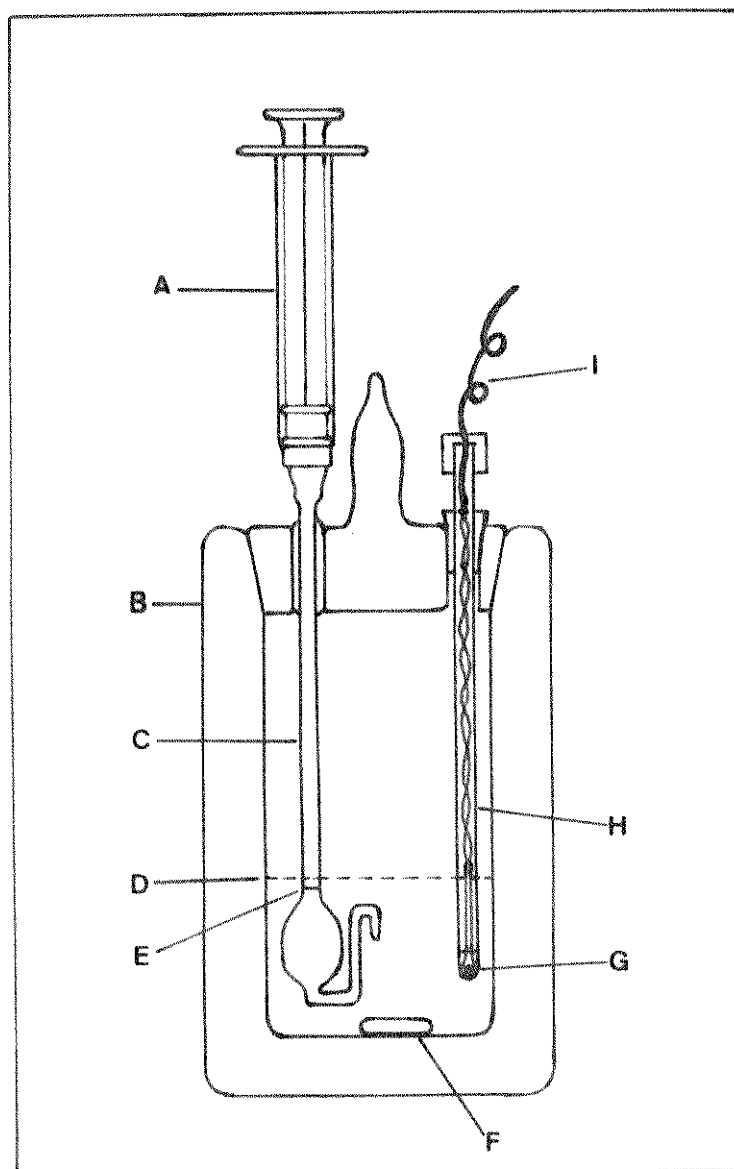


Figura 2.1. Cela de Diluição. A-seringa de plástico; B-frasco de Dewar; C-pipeta com bulbo imerso; D-nível de líquido equivalente a 50 cm^3 ; E-nível de líquido da pipeta; F-agitador magnético; G-termistor; H-arranjo do termistor; I-fios de ligação para o circuito da ponte de Wheatstone.

A homogeneização da solução do interior do Dewar é feita com o auxílio de um agitador magnético Corning P.C.351 da Corning glass Works.

O sistema de adição constitui-se de uma pipeta devolume nominal igual a $1,3 \text{ cm}^3$ feita de vidro de baixo coeficiente de dilatação. Suas dimensões são tais que o seu bulbo contendo o líquido, que será adicionado na cela, fica imerso no líquido do seu interior. Para carregá-la ou descarregá-la, faz-se uso de uma seringa de plástico de 3 cm^3 de capacidade, presa à sua parte superior. Todo o sistema é firmemente preso à tampa do Dewar de forma que a sua retirada e colocação não altere a capacidade calorífica do sistema.

II-2.2. Circuito de Medida da Resistência do Termistor.

O circuito simples de ponte de Wheatstone é utilizado na medida da resistência do termistor. A figura 2.2 na página 29, esquematiza este circuito. A ponte de Wheatstone utilizada é da marca Leds and Northrup Co., catálogo nº 4760, alimentada por uma bateria de óxido de mercúrio de marca Mallory, tipo M P 401 H Duracell, fabricada por Ind. P.R. Mallory S.A., Naucalpan, México. A força eletromotriz da bateria é de $1,345 \text{ V}$.

Montado com esta bateria e com o termistor, já descrito, o circuito fornece uma variação de sua tensão de saída igual a $6,5 \text{ mV}$ por grau de variação da temperatura do interior da cela de diluição.

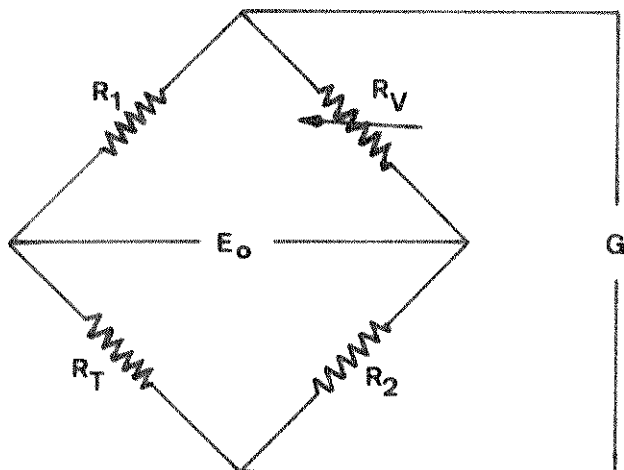


Figura 2.2. Circuito da Ponte de Wheatstone. R_T é a resistência do termistor; R_V é uma resistência variável utilizada para balancear a ponte; R_1 e R_2 são resistências fixas; E_0 é o potencial aplicado e G representa a posição na qual é ligada o registrador.

II-2.3. Sistema de Medida e Registro.

O circuito de medida, fornece um potencial contínuo de saída, proporcional à variação de resistência do termistor. Para se medir este potencial, utiliza-se de um registrador potenciométrico modelo SRG da Sargent-Welch Scientific Co. que permite o registro gráfico da variação de temperatura da cela de diluição.

II-3. Método de Operação do Sistema Termométrico.

Para se obter o sinal analítico pelo método I, o frasco

de Dewar, limpo e seco com papel absorvente de boa qualidade, é preenchido com um volume adequado de água destilada a partir de uma bureta de 100 cm^3 .

A pipeta, presa na tampa, exteriormente seca, lavada com a amostra e com a seringa parcialmente cheia de ar, é carregada até a marca e, então, succiona-se uma pequena quantidade de ar que impede a perda de amostra por difusão quando a pipeta é mergulhada na água.

Fecha-se o Dewar com a pipeta carregada e adapta-se o arranjo do termistor na sua tampa, ligando-se o agitador magnético. Espera-se algum tempo para que uma possível desigualdade térmica entre a água e a amostra possa ser corrigida pelo contacto térmico que se estabelece entre as duas. Dados experimentais mostram que, para uma diferença de 5 K, entre a temperatura da água e da solução, se torna necessário um tempo de 1 minuto e 40 segundos para se atingir o equilíbrio térmico. Este tempo é reduzido a poucos segundos para a condição, na qual, a amostra e a água utilizada, estejam presentes no mesmo local pelo menos há uma hora.

O registrador, previamente zerado com o circuito externo desligado, é ajustado quanto a sensibilidade (fundo se escala) e posição da pena. A posição desejada da pena é obtida por manipulação dos controles da ponte de Wheatstone e deve ser igual a posição de indicação de zero do registrador. Nesta posição, não existe potencial de saída do circuito de medida e a ponte de Wheatstone é dita balanceada.

Liga-se o controle de velocidade do papel de registro e durante aproximadamente 1 minuto e meio se obtém uma linha base. A velocidade do papel utilizada em todas as medidas foi de 2,5 cm por minuto.

Adiciona-se a amostra, pressionando-se o êmbolo da seringa da pipeta de forma que o tempo necessário para esvaziá-la seja de aproximadamente meio minuto. Variações grandes deste tempo podem causar imprecisão na medida. A seringa deve ser esvaziada na sua totalidade, sendo que a quantidade final de ar, após ter sido injetada, garante um transporte reprodutível da amostra para o diluente. Após a adição da amostra, obtém-se durante mais um minuto e meio, aproximadamente, uma outra linha base.

O procedimento para se obter o sinal pelo método II é essencialmente o mesmo, trocando-se, apenas, as posições da amostra, que agora é colocada no Dewar, e da água que preenche a pipeta.

II-4. O Sinal Termométrico.

Embora os sinais obtidos pelos métodos I e II sejam de magnitudes diferentes, os registros gráficos obtidos são iguais e suas análises, idênticas.

A figura 2.3 mostra, na página 32, os sinais obtidos para diversas concentrações de etanol pelo método I. Para a obtenção destes sinais, carregou-se a pipeta com as amostras que foram diluídas em 60 cm³ de água destilada e o sinal medido em fundo de

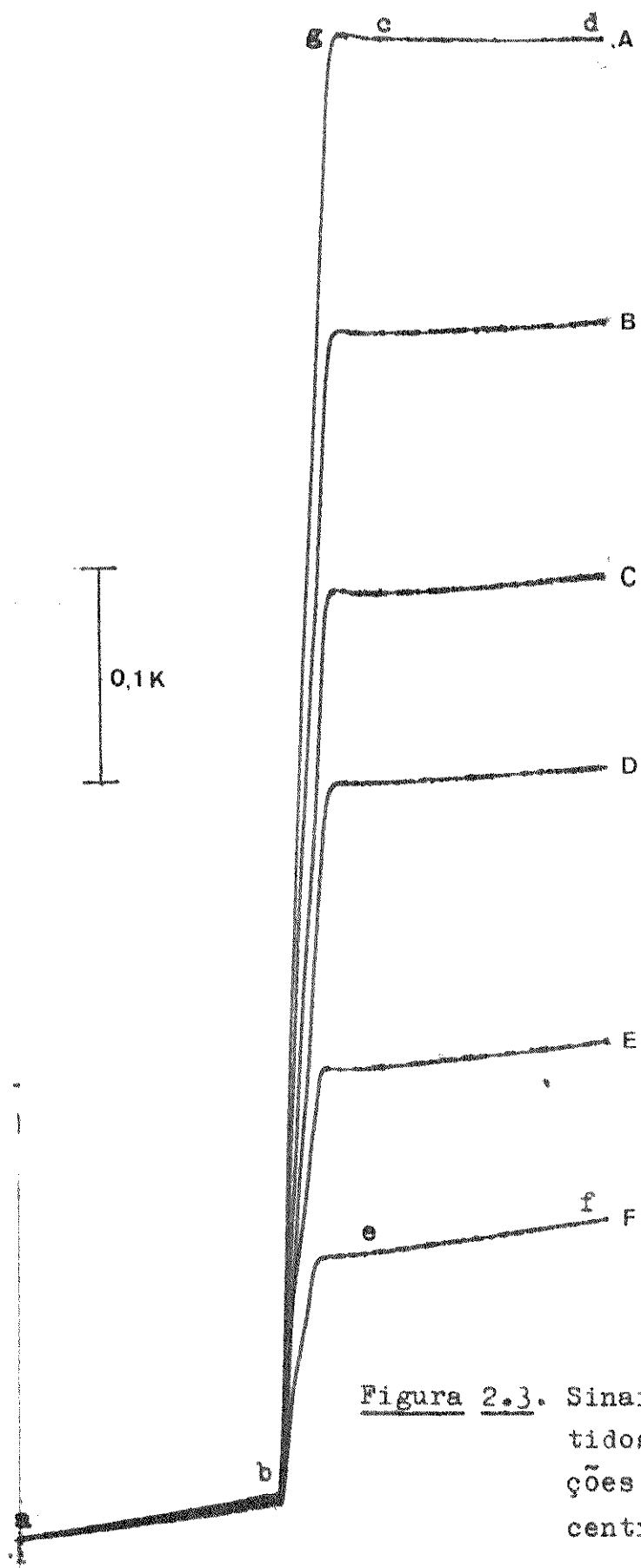


Figura 2.3. Sinais Termométricos Obtidos por Diluição de Soluções de Etanol de Várias Concentrações.

5 mV no registrador. As curvas A,B,C,D,E e F se referem a medidas tomadas para amostras de soluções de etanol cujas porcentagens em massa são respectivamente: 99; 80; 65; 55; 40 e 30 %. Pode-se observar que a linha base (a-b), obtida anteriormente à adição da amostra, não é horizontal, inclinando-se com o tempo. No caso, existe uma inclinação positiva, no sentido do aumento da temperatura do interior da cela. Este fato, provém da adiabacidade incompleta da cela de diluição que permite que haja troca de calor entre esta e o meio ambiente. A inclinação da linha base é constante com o tempo, o que faz acreditar que a troca térmica siga a lei de Newton para trocas, envolvendo, significativamente, apenas condução e radiação do calor. A lei de Newton pode ser expressa pela equação

$$dT_1/dt = K(T_0 - T_1) + w \quad (2.1)$$

onde t é o tempo, K é o coeficiente de resfriamento, T_1 é a temperatura do interior da cela e T_0 a temperatura do meio externo. Na quantidade w , estão representados os efeitos joule de aquecimento e o da agitação.

Observado-se, atentamente, a figura 2.3, nota-se que as linhas base obtidas após a diluição, mudam de inclinação em relação àquela de antes da diluição (compare-se, por exemplo, a-b com c-d). Esta alteração é tanto maior, quanto maior for a variação de temperatura devida a diluição. Para soluções diluídas (sinal F) as duas linhas são quase que paralelas. Este fato, confirma a de

pendência da inclinação da linha base em relação a diferença térmica entre o interior da cela e o seu meio ambiente e também a hipótese de que as contribuições devido ao efeito Joule e o da agitação (w) são desprezíveis. Observe-se o sinal A da figura 2.3, onde a temperatura do interior da cela, atingiu, após a diluição, o valor da temperatura exterior à cela e, então, a linha base permanece invariável com o tempo.

A mesma figura 2.3 mostra que a temperatura do interior da cela, durante um pequeno intervalo de tempo, após a diluição, não obedece à lei de Newton (intervalo g-c) e se sobrepõe ao valor final, variando de maneira não-linear. Tal fenômeno, é conhecido como "overshoot", isto é, o registro excedeu ao sinal. No caso dos sinais obtidos pelos dois métodos propostos, o "overshoot" pode ser atribuído ao fato de que a resposta do termistor, sendo bastante rápida, faz com que o circuito perceba, primeiramente, a variação de temperatura da solução. Em seguida, ocorre a termostatização da solução com os componentes da cela, mais lenta, havendo um decréscimo da temperatura que é, também, registrada. Qualquer variação da linha base, após a termostatização, está de acordo com a lei de Newton.

A ocorrência do "overshoot" e do não paralelismo entre as linhas bases de antes e depois da diluição, são fatores de imprecisão nas medidas do sinal obtido. Se as linhas base fossem paralelas, e na ausência do "overshoot", as medidas tomadas em qualquer posição, da distância vertical entre as duas linhas base, seria proporcional à variação térmica ocorrida na cela. Como as

linhas bases não são paralelas, uma análise mais trabalhosa se torna necessária para se obter medidas reprodutíveis. Esta análise, mostrada na figura 2.4 da página 36, está fundamentada no fato de que, durante o intervalo de tempo da diluição e da ocorrência do "overshoot", no qual a temperatura está variando de maneira não-linear, a linha base oscila de sua inclinação inicial até a final. A distância entre as duas linhas que melhor representa a variação térmica ocorrida na cela, deve estar, então, localizada em algum ponto dentro do intervalo de tempo decorrente entre o final de uma e o início da outra linha base, após o "overshoot". Os dados experimentais mostram que o melhor valor, com o qual se consegue uma boa reprodutibilidade, é aquele tomado na metade do período, no qual a temperatura não é uma função linear do tempo. Quanto maior é esse intervalo, mais imprecisa se torna a medida. Uma redução deste tempo pode ser conseguida com a diminuição do tempo de diluição. Porém, ocorre, então, uma imprecisão na medida devida a não reprodutibilidade de adição do conteúdo da pipeta. Os resultados obtidos com este intervalo de tempo da ordem de 30 segundos, parecem suprir os dois fatores, obtendo-se medidas de boa precisão.

Por questão de praticidade, adotou-se o milímetro como unidade arbitrária para se medir a variação de temperatura. Desta forma, as medidas, após a análise do sinal, são tomadas diretamente com uma boa régua, graduada nesta unidade. Cada milímetro corresponde à variação de temperatura de, aproximadamente, $0,003K$ quando medido em fundo de escala de 5 mV .

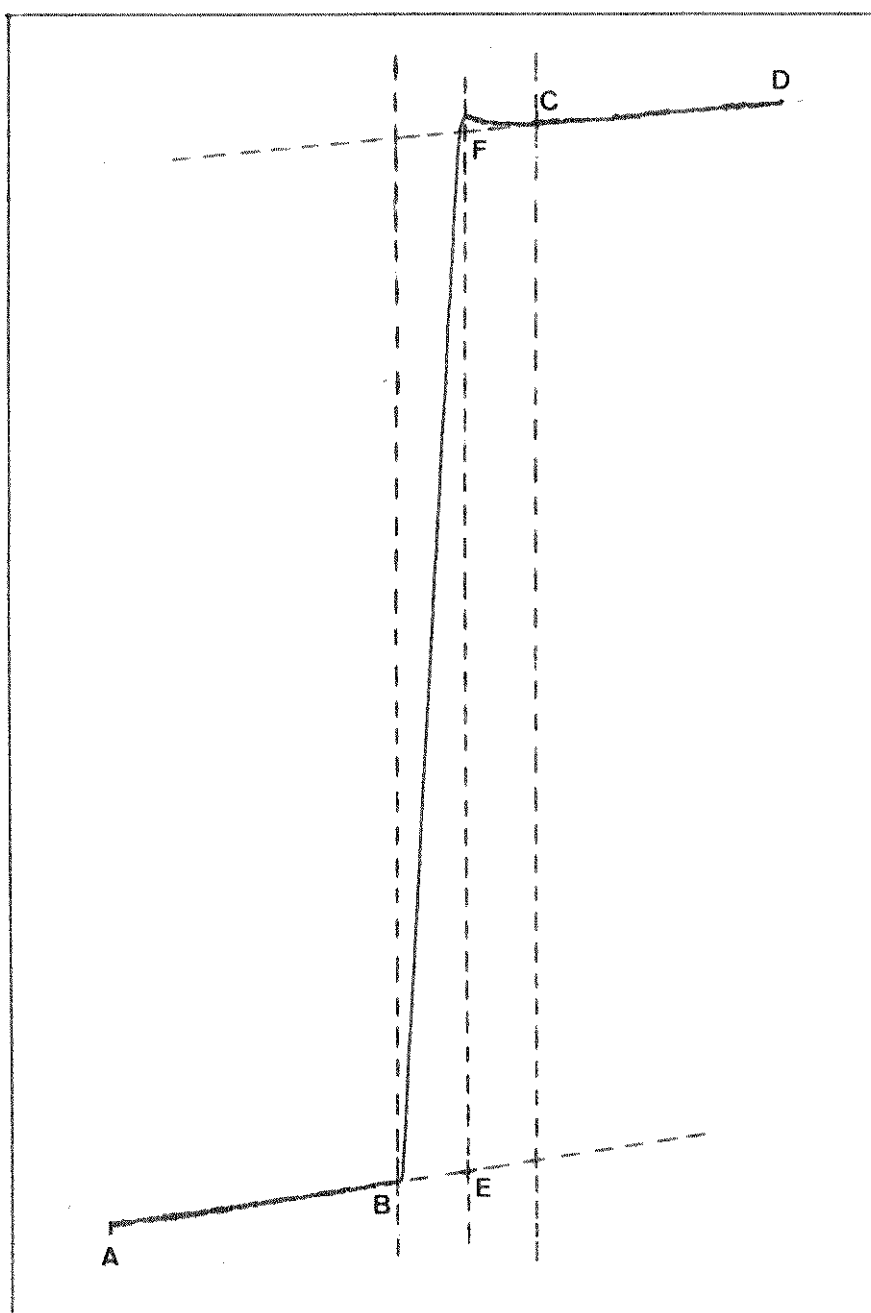


Figura 2.4. **Análise do Sinal Termométrico.** A-B é a linha base obtida antes da diluição; C-D é a linha base obtida depois da diluição; E-F corresponde ao sinal, tomado na metade do intervalo de tempo entre B e C.

Capítulo III

USO DO CALOR DE DILUIÇÃO NA DETERMINAÇÃO DO SISTEMA ÁGUA-ETANOL.

III-1. Introdução.

O etanol é uma substância orgânica amplamente utilizada, quer na indústria, quer no laboratório ou, mais recentemente, como combustível para motores de explosão interna. Desta forma, os métodos que permitem a sua determinação em solução aquosa existem em grande número. A seguir, são descritos alguns dos métodos mais comuns empregados na análise do sistema água-etanol. Pode-se classificar estes métodos em dois grupos: os métodos químicos e os físicos.

Os métodos químicos são baseados em reações de oxidação do etanol a ácido acético. Métodos utilizando dicromato de potássio como agente oxidante são conhecidos desde 1903 e ainda utilizados (17). O método se baseia na oxidação do etanol a ácido acético, sendo a quantidade de crômio III resultante, titulada com solução de sulfato ferroso amoniacal. Caputi Jr. (18) refere-se a uma precisão absoluta de 0,04 a 0,07% para a análise de etanol em vinhos de 11 a 22% de conteúdo volumétrico em álcool, utilizando-se do método descrito.

O método iodométrico (19) utiliza-se do dicromato de po-

tássio como oxidante, em excesso, que é posteriormente determinado através de uma reação com iodeto de potássio que libera uma quantidade equivalente de iodo, determinada com uma solução de tiosulfato de sódio, utilizando-se amido como indicador. Outro método, faz uso do permanganato como oxidante de maneira semelhante às anteriores (20). Outros pesquisadores têm utilizado diversos agentes oxidantes como o vanádio V (21) ou o sulfato cérico seguido de titulação de retorno com sulfato ferroso (22).

Os métodos baseados nas propriedades físicas das soluções aquosas se etanol são amplamente utilizados para a determinação de tais soluções.

A picnometria, que consiste em se obter medidas cuidadosas da densidade de soluções de etanol, é considerada como método padrão internacional, na obtenção de resultados bastante precisos na determinação de álcool em soluções aquosas. O procedimento deste método se encontra descrito no Apêndice I. Outros métodos que têm como base a variação de densidade em relação ao teor de álcool são utilizados. Por exemplo, o alcoômetro de Gay-Lussac consiste de um densímetro cuja escala é graduada com cem divisões na faixa de 0° G.L. para a água destilada até 100° G.L. para o etanol absoluto. Valores intermediários fornecem a porcentagem volumétrica de etanol na solução com precisão absoluta de 0,1% com o uso de alcoômetros que possibilitam a medida em uma faixa de 5% em volume do álcool. A balança hidrostática desenvolvida por Westphal (23) permite a determinação de densidades pelo princípio de Arquimedes, sua operação é bastante delicada para se obter uma boa sensibilidade.

Atualmente, a densidade de soluções pode ser determinada através da técnica denominada de densimetria de fluxo. Um densímetro de fluxo (24) consiste basicamente em um aparelho capaz de medir a frequência de ressonância de um tubo de aço inoxidável dentro do qual, flui o líquido cuja densidade se deseja conhecer. O período de oscilação natural (T) é relacionado com a densidade (d) do líquido pela relação $d = A + BT^2$, onde A e B são constantes obtidas por calibração do aparelho a uma determinada temperatura. Para medidas diferenciais a equação se simplifica na forma $d - d_0 = B(T^2 - T_0^2)$, onde d_0 e T_0 designam a densidade e o período para o líquido tomado como referência. O valor de B pode ser determinado com medidas de líquidos de densidades conhecidas. Usualmente, o solvente é utilizado como referência. Com essa técnica, diferenças de densidade podem ser medidas com precisão de $3 \times 10^{-6} \text{ g.cm}^{-3}$ em um volume em torno de 5 cm^3 do líquido, no tempo de 5 minutos.

A refratometria (25), baseada na medida do índice de refração das soluções, se apresenta como um método freqüentemente utilizado devido a sua praticidade (26), permitindo a determinação de soluções aquosas de etanol na faixa de 0 a 60% em volume, onde o índice de refração é uma função biunívoca da concentração de etanol. Outras faixas necessitam de uma diluição adequada. O controle da temperatura durante as medidas se faz necessária. Vários modelos de refratômetros são disponíveis (25).

A ebulioscopia, baseada na depressão do ponto de ebulição de misturas água-etanol, tem sido usada como método de determinação deste álcool. As determinações podem ser feitas com uma pre

cisão absoluta de 0,1% em volume de etanol para baixas concentrações do álcool, onde a variação da temperatura de ebulição permite uma boa sensibilidade (27). Os ebuliômetros, existentes em vários modelos, são aparelhos que permitem a ebulição da solução sem volatilização dos seus componentes e nos quais se adaptam termômetros que permitem a medida precisa do ponto de ebulição. Sua operação, contudo é tediosa e as medidas estão sujeitas à variação da pressão ambiente.

Técnicas cromatográficas têm sido também utilizadas, Morrison (28), por exemplo, utiliza a acetona como padrão interno na determinação de etanol em solução aquosa; Lips et al. (29) encontraram uma precisão de 0,2% em volume para determinações de etanol em amostras de teor volumétrico de 20% do álcool.

Outros parâmetros físico-químicos como a temperatura crítica de miscibilidade de sistemas ternários onde dois dos componentes são a água e o etanol (30), variação da solubilidade de sais em solução, a diferentes concentrações de etanol (31), variação da capacitância de soluções água-etanol medida com osciladores de alta frequência (32), condutividade de soluções água-etanol (33), dentre vários outros, têm sido, com menor frequência, utilizados.

Outro aspecto da alcoometria se prende a determinação de água em sistemas água-etanol com alta concentração deste último. O método mais comumente empregado é o de Karl Fischer (34), fundamentado na reação de oxidação do dióxido de enxofre pelo iodo em presença de água. Uma base, geralmente piridina, em metanol, é utilizada para absorver o ácido formado. Pode-se proceder a uma

titulação visual ou eletrométrica para a utilização do reagente de Karl Fischer. Com exceção do coulométrico, outros métodos requerem a padronização do reagente. Uma precisão absoluta de 0,01% pode ser conseguida em determinações de amostras de 10 g contendo 1,0% em massa de água. Variações na quantidade da amostra podem levar a uma precisão da ordem de 0,0004% de água para amostras com massa de 75 a 100 g. Osciladores de alta frequência também se prestam à determinação de água em etanol, o artigo citado anteriormente (32) se refere à determinação de água em nível de 1,0% em massa com precisão absoluta de 0,05%. Água em níveis de 0,1 a 1% tem sido determinada com o uso do método espectrométrico infravermelho, por observação das regiões de absorção que são afetadas pela formação de pontes de hidrogênio entre a água e o álcool (35).

O método empregando a ressonância nuclear magnética, permite diferenciar entre os prótons associados com diferentes grupos. Um espectro obtido para o sistema água-etanol contendo 5% de água exibe linhas claramente separadas de ressonância de próton associadas com o grupo OH do álcool, com o grupo OH da água e com os grupos $-CH_2-$ e $-CH_3-$. A presença de mais de 20% de água não causa mais diferenciação no deslocamento químico dos prótons da água e do álcool e, portanto, tal método se presta à determinação de água em etanol em níveis menores que 20% (36).

A parte experimental que se segue mostra a tentativa de desenvolvimento de um método de determinação do sistema água-etanol através da medida do calor de diluição deste sistema contra procedimentos específicos de diluição (métodos I e II). A picnometria,

aceita como método padrão, é utilizada na comparação dos resultados obtidos. O objetivo final seria o de se desenvolver um método que utilizasse uma aparelhagem relativamente simples, facilmente disponível como a descrita no item II-2 e que permitisse determinações para o sistema água-etanol de razoável sensibilidade, precisão e rapidez com a finalidade de ser utilizado em análises de rotina para este sistema.

III-2. Parte Experimental.

A aplicação do calor de diluição na análise de etanol em solução aquosa foi feita pelos procedimentos já descritos (métodos I e II).

Na preparação dos padrões, que forneceram dados para a construção das curvas de calibração e testes de reprodutibilidade, foram utilizadas soluções cujo teor em álcool, expresso pela sua porcentagem em massa, foi determinado pelo método picnométrico. (A utilização deste método se encontra descrita no apêndice I).

Os resultados obtidos para as amostras analisadas pelo método proposto foram comparados com aqueles fornecidos, também pelo método picnométrico.

III-2.1. Preparação dos Padrões.

Os padrões utilizados na aplicação dos métodos I e II foram obtidos a partir de etanol P.A. marca Merck de título aparente igual a 99,8% em massa. Por diluição deste álcool, até um título aparente de 50% , preparou-se uma outra solução que teve seu teor real determinado por picnometria e utilizada na preparação de padrões na faixa de 0 a 50%. Com o uso destas soluções, os padrões foram obtidos por diluição gravimétrica efetuada em frascos de vidro, com tampa de plástico e de volume nominal igual a 65 cm³. Cada frasco, limpo e seco, foi tarado em balança analítica que permitiu o conhecimento da massa com precisão de centésimos de mi

ligrama. No frasco, tarado, foi adicionado um volume previamente calculado de água para se obter uma massa de, aproximadamente, 50 gramas de solução com a concentração desejada para o padrão. A massa de água foi então determinada com o frasco fechado para se evitar a evaporação de seu conteúdo. Em seguida, o volume complementar de etanol, de concentração conhecida e também previamente calculado, foi rapidamente adicionado e o frasco, fechado e pesado. O conhecimento da massa de água e da massa do álcool adicionado, foi utilizado no cálculo do teor do padrão.

III-2.2. Condições Experimentais.

As seguintes condições experimentais foram utilizadas na operação do sistema termométrico para a determinação de soluções aquosas de etanol:

Método I.

Volume da amostra- $1,3 \text{ cm}^3$, medidos com a pipeta da célula de diluição.

Volume de água no Dewar- 60 cm^3 , medidos com uma bureta de 100 cm^3 .

Alimentação da ponte de Wheatstone- 1,345 V.

Fundo de escala do registrador- 5 e 2 mV dependendo do objetivo.

Velocidade do papel registrador- 2,5 cm/minuto.

Método II.

Volume de amostra no Dewar- 50 cm^3 , medidos com pipeta volumétrica.

Volume de água - $1,3 \text{ cm}^3$, medidos com a pipeta da cela de diluição.

Alimentação da ponte de Wheatstone- $1,345 \text{ V}$.

Fundo de escala do registrador- 5 mV .

Velocidade do papel registrador- $2,5 \text{ cm/minuto}$.

III-3. Resultados.

Os resultados obtidos para os estudos da viabilidade da aplicação dos métodos I e II na análise de etanol são mostrados a seguir.

III-3.1. Reprodutibilidade das Medidas Termométricas.

As tabelas 3.1 e 3.2 permitem verificar a precisão das medidas da variação de temperatura (ΔT_d) obtidas pela diluição efetuada pelo método I, em fundo de escala de 5 e 2 mV , respectivamente.

A tabela 3.3, mostra os resultados da verificação da precisão do método II. Todos os padrões utilizados, têm suas concentrações expressas em porcentagem em massa de etanol na solução.

Tabela 3.1. Resultados obtidos para a reprodutibilidade das medidas termométricas tomadas pelo método I em fundo de escala de 5 mV e a temperatura de 297,0 K.

Padrão	Medidas de $\Delta T_d/\text{mm}$					Média/mm	Desvio Padrão/mm
94,71%	208,0	208,5	208,0	209,0	207,5	208,2	0,6
72,44%	160,0	160,0	160,5	160,0	159,0	159,9	0,5
48,47%	93,5	93,0	92,5	94,0	93,0	93,2	0,6
28,97%	36,0	35,5	36,0	36,0	36,5	36,0	0,4

Tabela 3.2. Reprodutibilidade das medidas termométricas tomadas pelo método I em fundo de escala de 2 mV e a temperatura de 297,0 K.

Padrão	Medidas de $\Delta T_d/\text{mm}$					Média/mm	Desvio Padrão/mm
48,47%	236,5	236,0	237,0	236,0	236,5	236,4	0,4
36,52%	143,0	144,0	142,5	142,0	143,0	142,9	0,7
28,97%	88,0	88,5	88,0	88,0	89,0	88,3	0,5
24,14%	58,0	58,0	59,0	58,0	58,0	58,2	0,4

Tabela 3.3. Reprodutibilidade das medidas termométricas tomadas pelo método II em fundo de escala de 5 mV e a temperatura de 300,0 K.

Padrão	Medidas de $\Delta T_d/\text{mm}$					Média/mm	Desvio Padrão/mm
97,62%	143,0	143,5	142,5	143,0	144,0	143,2	0,6
95,39%	102,5	102,0	103,0	102,0	103,5	102,6	0,7
91,50%	74,0	75,5	75,0	74,0	75,0	74,7	0,7

III-3.2. Curva de Calibração Obtida Pelo Método I.

A tabela 3.4 mostra os resultados obtidos para as medidas termométricas de padrões na faixa de 5 a 100% de etanol. Com estes resultados, construiu-se a curva de calibração mostrada pela figura 3.1.

III-3.3. Curva de Calibração Para o Intervalo de Resposta Linear (Método I).

Os resultados obtidos na construção da curva de calibração mostrada pela figura 3.1 demonstram a existência de um intervalo para o qual a resposta termométrica é uma função linear da concentração de etanol. Tal faixa foi estudada com mais deta-

Tabela 3.4. Dados utilizados na construção da curva de calibração para o método I. Fundo de escala de 5 mV à temperatura de 297,0 K.

% em massa de etanol	$\Delta T_d/\text{mm}$
99,71	217,5
94,71	208,0
82,18	182,5
87,01	193,0
77,51	172,0
72,44	160,0
67,75	148,0
62,88	135,0
58,05	121,0
52,99	107,0
48,47	93,5
43,76	79,0
38,79	63,5
33,83	49,5
28,97	36,0
24,14	23,5
19,34	14,0
14,59	7,0
9,84	3,0
4,89	1,0

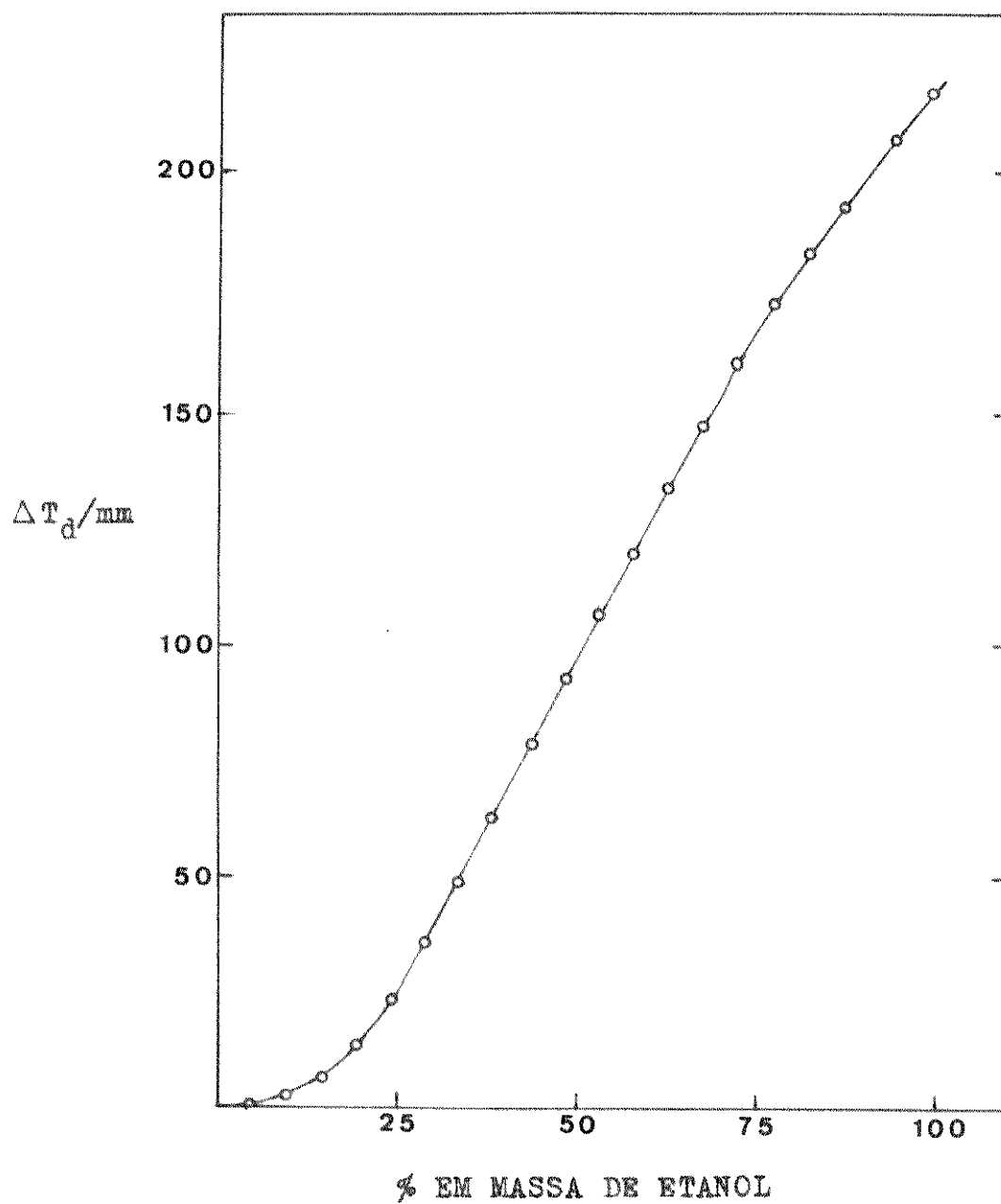


Figura 3.1. Curva de Calibração Para o Método I.

lhes, com as medidas tomadas através de padrões com teores entre 50 e 25% de etanol, em fundo de escala de 2 mV. Os resultados se encontram expressos na tabela 3.5 e na figura 3.2 .

Tabela 3.5. Resultados do estudo da faixa de concentração com resposta linear. Fundo de escala de 2 mV à temperatura de 300,0 K.

% em massa de etanol	$\Delta T_d / \text{mm}$
48,47	236,5
45,98	219,0
43,76	200,0
41,19	182,5
38,79	160,5
36,52	143,0
33,83	123,5
31,66	107,0
28,97	88,0
26,75	75,0
24,14	58,0

Computando-se os dados obtidos para a faixa de 30 a 50% de álcool, em uma calculadora manual (Sharp, modelo E.L. 5100), encontrou-se que o coeficiente de correlação para os pontos é igual a 0,9998 podendo-se escrever a equação

$$C_{(30-50\%)} = 17,71 + 0,1299 \Delta T_d \quad (3.1)$$

onde C representa a concentração de álcool expressa em porcentagem em massa e T_d é o sinal termométrico em milímetros. A equação 3.1 estabelece, para o intervalo considerado, uma relação entre a concentração e o sinal analítico cuja precisão é melhor que a experimental. A inclinação da reta, neste intervalo é de 7,7 mm pela variação de 1% no teor em massa de etanol na solução. Incluindo-se, na computação, os pontos com concentração abaixo de 30%, o coeficiente de correlação começa a se distanciar do valor 1 mostrando que tais pontos fogem de uma relação linear.

III-3.4. Curva de Calibração Obtida Pelo Método II.

Os dados obtidos para padrões medidos através do método II estão contidos na tabela 3.6 e a sua representação gráfica, na figura 3.3. Apesar da aparência exponencial da dependência do sinal termométrico em relação a concentração, uma equação simples como, por exemplo,

$$\Delta T_d = a \cdot e^{bC} \quad (3.2)$$

onde a e b são parâmetros a serem determinados, e que pode ser colocada na forma

$$\ln \Delta T_d = \ln a + bC \quad (3.3)$$

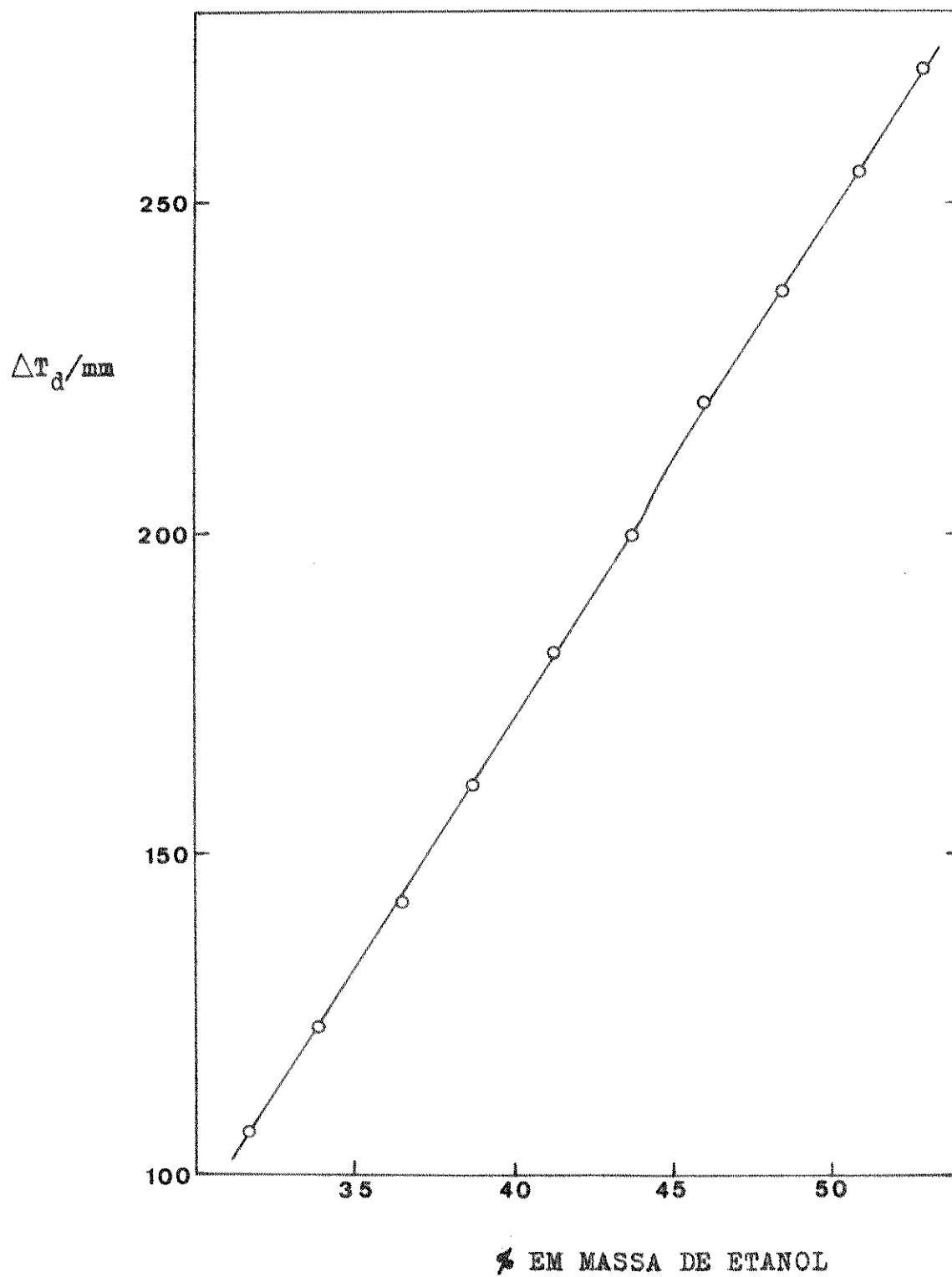


Figura 3.2. Curva de Calibração Para o Intervalo de Resposta Linear.

não foi encontrada de maneira satisfatória para o intervalo de concentração estudado. O coeficiente de correlação para a equação (3.3) foi de 0,9598. Por razões de exequibilidade, outras equações não foram cogitadas.

Tabela 3.6. Resultados da utilização do método II de obtenção do sinal termométrico. Fundo de escala de 5 mV e a temperatura de 300,0 K.

% em massa de etanol	$\Delta T_d / \text{mm}$
99,71	235,5
99,31	203,0
98,69	175,5
97,62	143,0
96,53	120,5
95,39	102,5
93,44	82,0
91,50	74,0
89,70	71,5

III-3.5. Análise de Amostras Sintéticas de Etanol Pelo Método I.

A tabela 3.7, mostra os resultados comparativos obtidos para as análises efetuadas pelo método I, em fundo de escala de

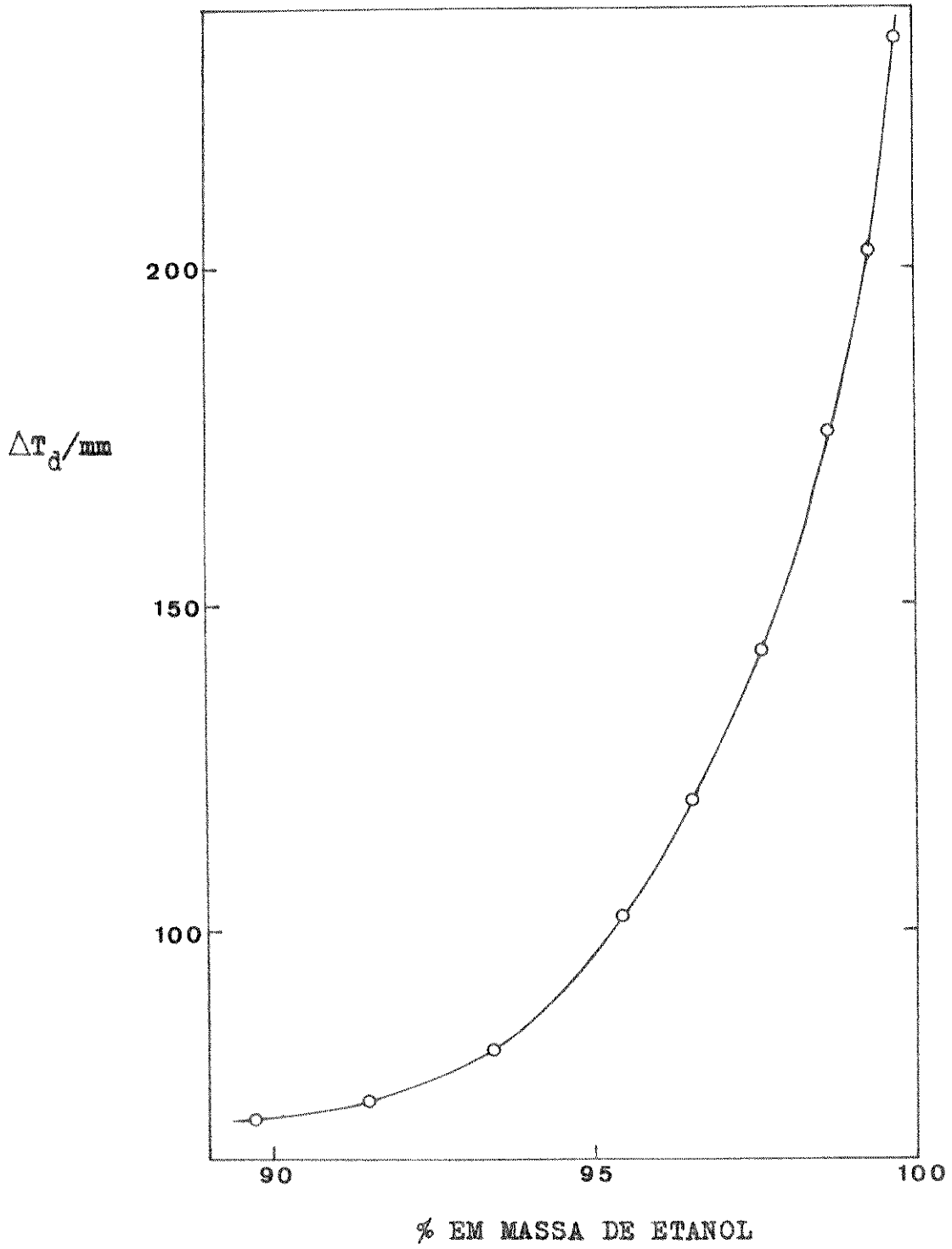


Figura 3.3. Curva de Calibração Obtida Pelo Método II.

2 mV e pelo método picnométrico.

As amostras A_1 e A_2 , foram analisadas após diluição até a faixa linear e com o uso da equação

$$C_a = C_r + C_r(m_{H_2O} / m_a) \quad (3.4)$$

onde C_a é a concentração da amostra a ser determinada; C_r é a concentração resultante da diluição de uma massa m_a de amostra com uma massa m_{H_2O} de água. O valor de C_r foi encontrado com a utilização da equação (3.1). As amostras A_3 e A_4 foram medidas diretamente na faixa linear e suas concentrações determinadas com a equação (3.1). As amostras A_5 e A_6 foram determinadas após concentração das respectivas soluções até a faixa linear, com a utilização de uma solução padronizada de etanol de título em massa igual a 97,72%. A concentração da amostra (C_a) foi determinada com o uso da equação

$$C_a = C_r + m_p(C_r - C_p)/m_a \quad (3.5)$$

onde C_r é o teor de etanol resultante da concentração da amostra e m_p é a massa de padrão de concentração C_p adicionada em uma massa m_a da amostra.

III-3.6. Análises de Etanol Comercial Pelo Método II.

Cinco amostras de etanol comercial, com teores volumétricos nominais de 92 a 99,8 G.L. foram analisadas pelo método II e por picnometria. Os resultados se acham expressos na tabela 3.8. Para a determinação das amostras pelo método II, utilizou-se do método gráfico, com o auxílio da curva de calibração da figura 3.3.

Tabela 3.7. Resultados comparativos de análises efetuadas pelo método picnométrico e pelo método I, utilizando-se da faixa linear. Temperatura em que se efetuou as análises: 300,0 K.

Amostra	Massa de Etanol em 100 g da Amostra		Erro Relativo/%
	Picnometria	Método I	
A ₁	96,62	96,5	-0,1
A ₂	83,14	83,1	-0,05
A ₃	50,42	50,37	-0,10
A ₄	42,50	42,52	+0,05
A ₅	10,43	10,4	-0,3
A ₆	5,15	5,0	-2,9

Tabela 3.8. Resultados comparativos da análise de amostras de etanol comercial pelo método II e por picnometria. Temperatura de análise: 300,0 K.

Amostra	Massa de Etanol em 100 g da Amostra		Erro Relativo/%
	Picnometria	Método II	
B ₁	96,74	96,72	-0,02
B ₂	98,00	97,98	-0,02
B ₃	95,34	95,40	+0,06
B ₄	94,53	94,50	-0,03
B ₅	92,40	92,2	-0,2

III-3.7. Estudo do Efeito da Temperatura Sobre o Sinal Analítico.

A influência da variação da temperatura na grandeza do sinal termométrico foi verificada para os métodos I e II com o uso de quatro padrões. Os resultados estão na tabela 3.9. As temperaturas que estão ali anotadas, foram tomadas com termômetro de mercúrio, do interior do Dewar e são próximas da temperatura ambiente na qual se obteve o sinal.

Tabela 3.9. Efeito da temperatura sobre o sinal termométrico para os métodos I e II.

Método	Teor de Etanol/%	Sinal a Várias Temperaturas/mm			
		297,0 K	298,4 K	300,0 K	304,2 K
I	48,47	95,0	94,5	94,0	93,5
I	72,44	165,0	163,0	162,0	161,0
II	96,53	123,0	121,5	120,5	119,0
II	98,69	178,0	176,5	175,5	173,5

III-4. Discussão.

As medidas termométricas obtidas pelos métodos I e II, apresentam uma boa precisão, como demonstram as tabelas 3.1, 3.2 e 3.3. Os desvios padrões para as medidas tomadas com o método I, em fundos de escala diferentes (5 e 2 mV), não diferem consideravelmente, demonstrando que a pequena imprecisão provém, na maior parte, da incerteza inerente ao sinal analítico, conforme o procedimento descrito no item II-4.

Com um desvio padrão médio de 0,5 mm, nas medidas tomadas pelo método I em fundo de escala de 5 mV, a região de maior sensibilidade, correspondente à faixa linear, permite a determinação do teor em massa de álcool com precisão absoluta de 0,2% de etanol. A sensibilidade nesta região é de 3mm por 1% de variação no teor alcoólico porém, diminui em concentrações de álcool abaixo de 20 e acima de 80%, aproximadamente. O método I, aplicado à faixa linear (30 a 50% de álcool) e com medidas obtidas em fundo de escala de 2 mV, apresenta um desvio padrão médio de 0,5 mm nesta faixa. Sendo a sensibilidade, com este procedimento, de 7,7mm por 1% de variação do teor alcoólico, a precisão absoluta das determinações é de 0,06% de etanol.

A curva de calibração para o método II (fig. 3.3) demonstra que sua utilização se prende à faixa de 90 a 100% de etanol. A sensibilidade, contudo, é bastante alta, principalmente para a faixa de concentração de 99 a 100% de álcool. Nesta faixa, a variação do sinal, encontrada por extrapolação da curva da fi-

gura 3.3, é de aproximadamente 80 mm, permitindo, em tese, a determinação de água em etanol com precisão absoluta de 0,009% de álcool, já que o desvio padrão médio para os sinais obtidos por este método e nesta faixa é de 0,7 mm. No entanto, a sensibilidade decaí exponencialmente com a concentração. Na faixa de 95 a 96% de álcool, normalmente empregado como combustível, ela se torna igual a 14 mm por 1% de variação no teor alcoólico e a precisão absoluta de uma determinação deve ser, portanto, de 0,05% de álcool, assumindo que o desvio padrão do sinal é de 0,7 mm.

Os resultados das análises efetuadas pelos métodos I e II, quando comparados com aqueles obtidos por picnometria, mostram concordância dentro do erro experimental, conforme pode ser constatado nas tabelas 3.7 e 3.8.

O aproveitamento da faixa linear, obtida pelo método I, como foi mostrado para as análises das amostras A_1 , A_2 e A_5 , A_6 da tabela 3.7, pode-se estender a concentrações menores que 20% e maiores que 50% de etanol. As amostras com teores alcoólicos abaixo de 20%, podem ser determinadas na faixa linear, de maior sensibilidade, através do procedimento, descrito no item III-3.5, de adição de um padrão de concentração conhecida. Alternativamente, poderia-se obter uma curva padrão com soluções de concentração de etanol conhecidas, abaixo de 20%, nas quais, foram adicionadas quantidades fixas de um álcool concentrado, cujo teor em etanol, não se necessita saber. Adotando-se o mesmo procedimento com as amostras, a curva obtida com o uso dos padrões serve diretamente à determinação destas últimas.

Para amostras com teores acima de 50% de etanol, uma diluição adequada como descrita no item III-3.5, pode ser empregada. A precisão das determinações, nos dois casos, depende da grandeza da concentração ou diluição que se necessita aplicar na amostra para fazer com que ela tenha um valor determinável na faixa linear.

A utilização do método II, fica restringida à determinação gráfica da concentração, a partir do sinal analítico obtido, pois se houver uma equação que descreva, empiricamente, a relação entre a concentração e o sinal, ela, provavelmente, não será simples o suficiente para justificar o seu emprego.

De uma certa maneira, os métodos I e II para a determinação de etanol através do seu calor de diluição se complementam. O método I, possui menor sensibilidade, porém possibilita determinações diretas ou indiretas, em toda a faixa de concentração e o método II é mais sensível mas está limitado a altas concentrações.

O estudo do efeito da temperatura, mostrado na tabela 3.9, leva a crer que um controle da temperatura se faz necessário durante as determinações pelos métodos propostos. Este controle não necessita, contudo, ser muito rígido. Variações de temperatura na qual se efetua a análise, da ordem de ± 1 K causam variação na grandeza do sinal analítico menor que o erro experimental observado na ausência da variação de temperatura. Nota-se, por observação da tabela 3.9, que a diminuição da temperatura causa um aumento do sinal. Este resultado deve refletir a soma de diver-

sos fatores, para a qual o aumento da sensibilidade do termistor, com a redução da temperatura, deve ter contribuído consideravelmente (ver equação 1.22).

Sob a condição de que a amostra e a água utilizada na diluição estejam no mesmo local por pelo menos uma hora, o tempo necessário para uma determinação quer pelo método I, quer pelo método II, é de, aproximadamente, 6 minutos. Neste período, estão incluídas as operações de secagem do Dewar, seu carregamento, o carregamento da pipeta e a obtenção do sinal. A obtenção do sinal, toma 3 minutos e 30 segundos, aproximadamente, e pode-se tornar igual ao tempo necessário para se efetuar uma análise, se ao invés de um, dois frascos de Dewar forem utilizados. Enquanto se obtém as linhas bases de antes e depois da diluição, o operador se encontra livre para realizar as demais operações com a outra cela. Procedimentos de rotina, poderão ser efetuados com diminuição do tempo de obtenção de linha base, possibilitando, talvez, a redução do tempo de análise para até 2 minutos.

O preço por análise, se reduz ao gasto com a água destilada utilizada e a energia elétrica destinada à operação do registrador.

Capítulo IV

USO DO CALOR DE DILUIÇÃO NA DETERMINAÇÃO DO SISTEMA ÁGUA- 2-PROPANONA (ACETONA).

IV-1. Introdução.

A 2-propanona, mais conhecida pelo seu nome comum, pelo qual será tratada neste trabalho, de acetona, é largamente empregada como solvente e na manufatura de uma série de compostos de interesse industrial como, corantes, surfactantes, produtos farmacêuticos e aditivos de óleo lubrificante e borracha.

Vários métodos físicos ou químicos são encontrados na literatura, permitindo a sua determinação em soluções concentradas.

O método do iodoformio é usualmente empregado na determinação da acetona em solução aquosa. A acetona reage com uma solução de iodo formando um precipitado amarelo (CHI_3). No procedimento de análise, uma solução de iodo é adicionada a uma amostra previamente diluída e o excesso de iodo, titulado com solução padrão de tiosulfato de sódio utilizando-se amido como indicador. O método é bastante lento, exigindo um tempo de aproximadamente 30 minutos por análise.

Métodos físicos de análise incluem a picnometria (37) e a refratometria, descritas na introdução do capítulo III.

A determinação de água em acetona pode ser feita pelo rea

gente de Karl Fischer apenas se este tiver sido modificado para evitar a tendência da acetona em formar um cet^{al} com o metanol presente no reagente que é comumente empregado. A formação de cet^{al} produz também água levando a um erro grande na análise. Pode-se utilizar de um reagente de Karl Fischer modificado, no qual o solvente do reagente é constituído pelo éter monometil glicol etileno e a piridina é o solvente da amostra.

A determinação de água pode ser feita, também por procedimento fotométrico baseado no efeito da água na dissociação de complexos de cloro-Cu(II) aos quais está associada uma forte coloração. Uma precisão absoluta da ordem de 0,10% é conseguida para determinações em níveis superiores a 2% de água em massa.

A absorção na região infravermelha pode ser empregada na determinação de água em acetona através de análise de espectros obtidos nesta região (39).

A ressonância nuclear magnética permite também a determinação de água através de espectros obtidos a 60 Mc onde dois sinais são distinguidos, um devido a água e outro devido a acetona. A relação entre as intensidades dos dois sinais é uma função das frações molares da água e da acetona presentes na amostra analisada (40).

A temperatura crítica de sistemas ternários dos quais a água e a acetona são dois dos constituintes, é utilizado como técnica de determinação de amostras contendo uma quantidade menor ou igual a 20% em massa de água (41). Uma precisão absoluta de 0,2 e 0,06% é atribuída ao método para análises de amostras de 10 e de

50 mm³ respectivamente.

Mac Donald et al. (42) sugerem a cromatografia gasosa como método substituto ao de Karl Fischer na determinação de água em acetona utilizando-se do método de adição padrão.

A parte experimental que se segue descreve a tentativa de aplicação de procedimentos de diluição distintos (métodos I e II) de obtenção de sinais termométricos provenientes do calor de diluição que possam ser utilizados na determinação do sistema água-acetona.

IV-2. Parte Experimental.

Os métodos I e II de obtenção do sinal analítico através do calor de diluição foram utilizados no estudo da determinação de acetona em solução aquosa.

Os padrões foram preparados com o uso de acetona de gradação P.A., cujo título aparente, em massa de acetona, era igual a 99,8%. Com a acetona P.A., preparou-se uma solução de título aparente igual a 50% com a finalidade de se obter os padrões na faixa de 0 a 50% de acetona. As soluções utilizadas na preparação dos padrões, foram analisadas por picnometria como descrito no Apêndice I.

O procedimento adotado na preparação dos padrões foi igual àquele utilizado no estudo feito para o etanol (item III-2.1)

IV-2.1. Condições Experimentais.

Foram as seguintes as condições experimentais utilizadas na obtenção do sinal termométrico proveniente do calor de diluição de soluções aquosas de acetona:

Método I-

Volume de amostra- $1,3 \text{ cm}^3$, medidos com pipeta da cela de diluição.

Volume de água no Dewar- 50 cm^3 , medidos com uma bureta de 100 cm^3 .

Alimentação da ponte de Wheatstone- 1,345 V.

Fundo de escala do registrador- 5 ou 2 mV.

Velocidade do papel registrador- 2,5 cm / minuto.

Método II-

Volume de amostra no Dewar- 50 cm³ medidos com pipeta volumétrica.

Alimentação da ponte de Wheatstone- 1,345 V.

Fundo de escala do registrador- 10 mV.

Velocidade do papel registrador- 2,5 cm / minuto.

IV-3. Resultados.

Os resultados obtidos para o estudo da aplicação dos métodos I e II na determinação de acetona são mostrados a seguir.

IV-3.1. Reprodutibilidade das Medidas Termométricas.

A tabela 4.1, permite se observar a reprodutibilidade dos sinais obtidos a várias concentrações de acetona, através do método I. As medidas foram obtidas a 5 e 2 mV de fundo de escala no registrador. As concentrações dos padrões utilizados se encontram expressas em porcentagem em massa de acetona.

Os resultados obtidos para o estudo da reprodutibilidade das medidas tomadas pelo método II são mostradas na tabela 4.2. A concentração dos padrões é também expressa pela porcentagem em massa de acetona.

Tabela 4.1. Reprodutibilidade das medidas termométricas tomadas pelo método I a 5 e 2 mV. Temperatura = 301,7 K.

Padrão	Medidas de $\Delta T_d/\text{mm}$					Média/mm	Desvio Padrão/mm
79,31%	172,0	173,0	172,5	171,5	172,5	172,3	0,6
59,31%	114,5	115,0	114,0	114,5	113,5	114,3	0,6
49,27%	213,5	214,5	213,0	213,5	212,5	213,4	0,7
39,62%	146,5	144,5	146,0	145,5	146,0	145,7	0,8

Nota- as duas primeiras medidas foram obtidas em fundo de escala de 5 mV e as outras duas em 2 mV.

Tabela 4.2. Reprodutibilidade das medidas termométricas obtidas pelo método II a 10 mV. Temperatura = 301,7 K.

Padrão	Medidas de $\Delta T_d/\text{mm}$					Média/mm	Desvio Padrão/mm
99,01%	-165,0	-165,0	-164,0	-165,5	-164,5	-164,8	0,6
98,50%	-129,0	-129,0	-129,0	-129,0	-128,0	-128,9	0,5
87,54%	67,0	66,5	65,5	67,0	67,0	66,6	0,7
91,51%	42,5	41,5	41,0	42,5	42,0	41,9	0,7

IV-3.2. Curva de Calibração Para o Método I.

A tabela 4.3, mostra os resultados obtidos para análise de padrões cujos teores em massa de acetona se encontram na faixa de 0 a 100%. A figura 4.1, mostra graficamente os resultados da tabela 4.3.

O intervalo linear da curva de calibração obtida por este método se estende pela faixa de 40 a 80% de acetona. O coeficiente de correlação calculados para os pontos obtidos é igual a 0,9999 podendo-se escrever, para o intervalo, a seguinte equação que relaciona C, a concentração de acetona expressa na sua porcentagem em massa, com a variação de temperatura (ΔT_d) proveniente da diluição

$$C = 19,62 + 0,3459 \Delta T_d \quad (4.1)$$

IV-3.3 Curva de Calibração Para o Método II.

Os sinais obtidos para os padrões na faixa de 87 a 100% de acetona são mostrados pela tabela 4.4 e pela figura 4.2. Pode-se observar que o procedimento de diluição adotado, promove um fenômeno endotérmico para concentrações de acetona superiores a 95%. Para a função que relaciona a concentração de acetona com o sinal termométrico, não foi possível se encontrar uma expressão exponencial simples que fizesse a correspondência dentro do erro experimental.

Tabela 4.3. Dados utilizados na construção da curva de calibração para o método I. Fundo de escala de 10 mV. Temperatura de 301,7 K.

% em Massa de Acetona	$\Delta T_d/\text{mm}$
99,45	205,0
94,25	205,0
89,03	186,5
79,31	172,0
74,17	158,5
68,96	143,0
64,41	129,5
59,31	114,5
54,60	100,5
49,27	85,5
44,60	72,0
39,62	58,5
34,49	45,5
29,80	35,0
24,70	23,5
19,89	16,0
15,31	9,0
10,15	1,0
5,18	0,0

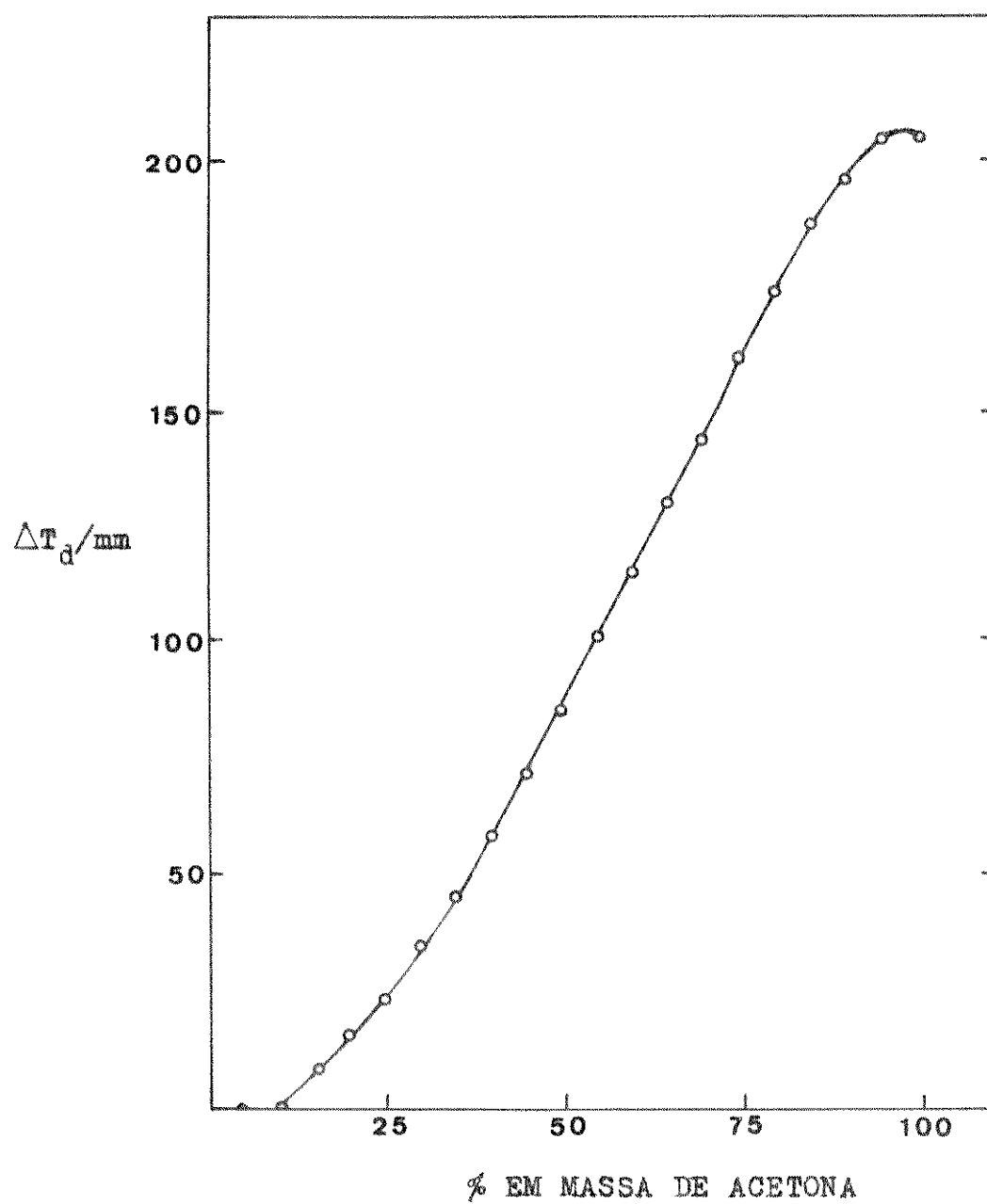


Figura 4.1. Curva de Calibração Para o Método I.

Tabela 4.4. Dados utilizados na construção da curva de calibração para o método II. Fundo de escala de 10 mV. Temperatura de 301,7 K.

% em Massa de Acetona	$\Delta T_d/\text{mm}$
99,76	-220,0
99,01	-165,0
98,50	-129,5
97,57	-87,5
96,66	-52,5
95,71	-27,5
94,51	0,0
93,47	+18,0
92,50	+32,0
91,51	+42,5
89,92	+54,0
88,64	+62,0
87,54	+67,0

IV-3.4. Análise de Amostras Sintéticas de Acetona Pelos Métodos I e II.

Com a finalidade de exemplificar a concordância entre os métodos propostos e o picnométrico na análise de soluções aquosas de acetona, várias amostras sintéticas foram analisadas por estes métodos. Os resultados se encontram expressos nas tabelas 4.5 e 4.6.

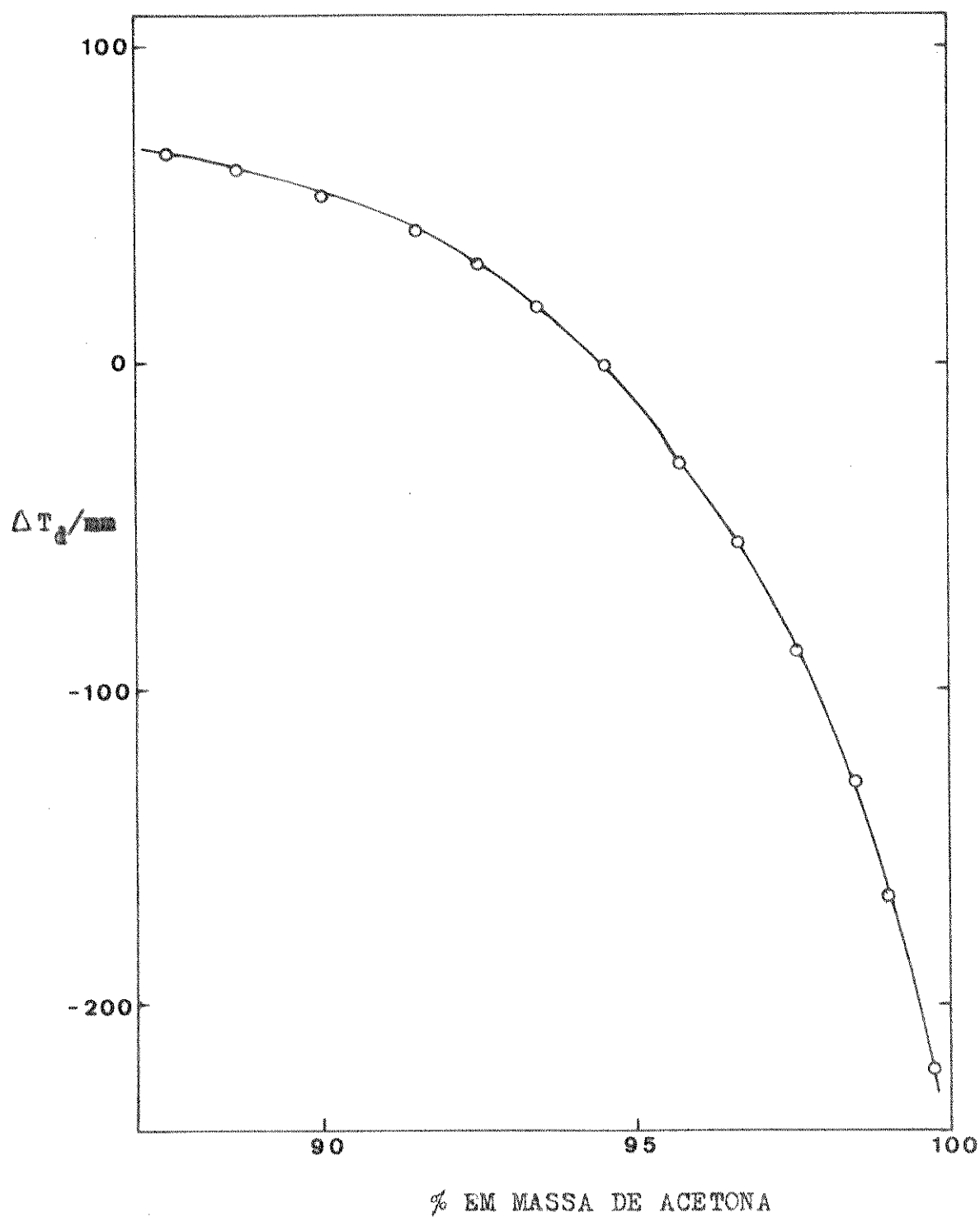


Figura 4.2. Curva de Calibração Obtida Pelo Método II

Tabela 4.5. Resultados comparativos de análises efetuadas pelo método picnométrico e pelo método I. Fundo de escala de 5 mV. Temperatura = 301,7 K.

Amostra	Massa de Acetona em 100 g da Amostra		Erro Relativo/%
	Picnometria	Método I	
C ₁	55,32	55,4	+0,1
C ₂	78,43	78,2	-0,3
C ₃	42,78	42,8	+0,05
C ₄	60,59	60,4	-0,3

Tabela 4.6. Resultados comparativos de análises efetuadas pelo método picnométrico e pelo método II. Fundo de escala de 10 mV. Temperatura = 301,7 K.

Amostra	Massa de Acetona em 100g da Amostra		Erro Relativo/%
	Picnometria	Método II	
D ₁	98,63	98,62	-0,01
D ₂	99,00	98,97	-0,03
D ₃	96,32	96,40	+0,08
D ₄	95,71	95,78	+0,07

IV-4. Discussão.

Os resultados da aplicação do método I para a análise de acetona em solução aquosa, são semelhantes àqueles obtidos para a aplicação do mesmo método para a análise de etanol. A reprodutibilidade das medidas é semelhante e permite que, em um fundo de escala de 5 mV, se determine acetona com uma precisão absoluta de 0,2% na faixa linear, com o uso da equação 4.1, válida no intervalo de 40 a 80% de acetona. A sensibilidade decai grandemente acima de 90 e abaixo de 10% de acetona. A faixa linear pode ser empregada na análise de soluções cujas concentrações estejam nas regiões de baixa sensibilidade, com o uso dos métodos de concentração ou diluição, descritos para a análise de etanol (item III-3.5).

O fato de que a maioria dos pontos do intervalo de resposta linear não podem ser medidos, para as condições utilizadas, em fundo de escala menor, faz com que não se possa utilizar deste recurso no aumento de sensibilidade a menos que, a faixa seja restrita a 40 e 55% de acetona.

Os resultados da aplicação do método II, ao contrário, diferem totalmente daqueles obtidos para o etanol. O sinal, em altas concentrações de acetona (acima de 95%) mostra que o fenômeno de diluição é de natureza endotérmica e a temperatura do interior da cela, portanto, diminui. A explicação deve se encontrar no fato de que a acetona é um líquido não associado, quando puro, porém, quando em presença de água tende, com esta, a formar pontes

de hidrogênio envolvendo o átomo de oxigênio de sua estrutura. A energia necessária para o rompimento das pontes de hidrogênio da água não é suprida pela energia liberada quando da formação das pontes entre a água e a acetona resultando, então em uma absorção de energia. Quando a concentração de acetona decresce, não existe o rompimento da estrutura da água quando esta é adicionada mas, talvez, a formação de pontes entre as moléculas de água não associadas, presentes no líquido (3) liberando energia através de um fenômeno exotérmico que passa a ocorrer em concentrações abaixo de 95% de acetona.

O aproveitamento analítico da relação sinal-concentração de acetona pode ser feito graficamente na faixa de 90 a 100% de acetona. A sensibilidade das medidas obtidas pelo método I e em fundo de escala de 10 mV, permite a determinação de acetona com grande precisão. Na faixa de 99 a 100% de acetona, existe uma variação do sinal de, aproximadamente, 90 mm, determinada por extrapolação da curva da figura 4.2. Este fato deve permitir a determinação da presença de água em acetona com precisão de 0,007%, tomando-se o desvio padrão das medidas neste intervalo como 0,6mm.

A sensibilidade do método II, decai exponencialmente com a concentração de acetona e não foi possível encontrar uma expressão simples e analiticamente útil que relacione o sinal obtido com a concentração de acetona.

A concordância dos resultados, apresentados na tabela 4.5 com o método picnométrico, é bastante boa, estando dentro dos erros experimentais dos métodos propostos.

Capítulo V

USO DO CALOR DE DILUIÇÃO NA DETERMINAÇÃO DE ÁCIDO CLORÍDRICO

V-1. Introdução.

Desde que o ácido clorídrico é uma solução aquosa de cloreto de hidrogênio com quantidade de impurezas relativamente pequena, ele pode ser considerado como um sistema binário no qual a água é o outro constituinte. O ácido clorídrico é encontrado comercialmente em concentrações elevadas geralmente entre 27 e 36%.

Os métodos de análise de maior utilização na determinação desta substância em altas concentrações são três: através de cuidadosas medidas densimétricas, pela medida do índice de refração de sua solução e através de titulação com álcali.

As medidas densimétricas podem ser efetuadas de acordo com o procedimento descrito no Apêndice I deste trabalho. Medidas cuidadosas levam a determinações precisas, 0,02% pode ser conseguido para a precisão absoluta de determinações feitas por este método.

O método volumétrico pode ser aplicado com o uso de várias técnicas de determinação do ponto final da titulação como a termométrica (43), o uso de indicadores visuais e potenciometria. Na aplicação do método volumétrico direto, torna-se necessária a diluição da amostra previamente, se presente em altas concentra-

ções, causando uma redução da precisão da determinação. O método refratométrico foi resumidamente descrito para a determinação de etanol, a referência 25, fornece detalhes da sua utilização.

A diluição de uma solução concentrada de ácido clorídrico apresenta-se como um fenômeno exotérmico resultante do balanço energético entre dois principais fenômenos: um deles, endotérmico, a ionização do cloreto de hidrogênio, o outro exotérmico, devido a solvatação dos íons criados. O estudo que se segue, pretende verificar a possibilidade da utilização do calor de diluição do ácido clorídrico como fonte termométrica de sinal analítico, na determinação de soluções concentradas deste ácido.

V-2. Parte Experimental.

No estudo da aplicação do calor de diluição na determinação soluções aquosas de ácido clorídrico concentradas, foi utilizado o método I de obtenção do sinal analítico. Por várias razões experimentais, não foram feitos testes usando o método II.

Os padrões destinados à construção da curva de calibração e ao estudo de reprodutibilidade das medidas, foram obtidos a partir de ácido clorídrico de graduação P.A. padronizado de acordo com o procedimento descrito no Apêndice II.

A preparação dos padrões foi feita com o mesmo procedimento utilizado para o etanol e a acetona, porém utilizou-se de frascos com capacidade nominal de 25 cm^3 .

V-2.1. Condições Experimentais.

As medidas obtidas pelo método I, foram tomadas nas seguintes condições experimentais:

Volume de amostra - $1,3\text{ cm}^3$, medidos com a pipeta da cela de diluição.

Volume de água no Dewar - 60 cm^3 , medidos com uma bureta de 100 cm^3 .

Alimentação da ponte de Wheatstone - $1,345\text{ V}$.

Fundo de escala do registrador - 5 mV .

Velocidade do papel registrador - $2,5\text{ cm / minuto}$.

V-3. Resultados.

Nos testes de reprodutibilidade e construção da curva de calibração foram obtidos os seguintes resultados.

V-3.1. Reprodutibilidade das Medidas Termométricas.

A tabela 5.1 mostra os resultados obtidos para quatro padrões de soluções aquosas de ácido clorídrico cujos sinais analíticos foram conseguidos pelo método I.

Tabela 5.1. Resultados do teste de reprodutibilidade das medidas efetuadas pelo método I, para soluções de ácido clorídrico. Fundo de escala de 5 mV à temperatura de 302,2 K.

Padrão	Medidas de $\Delta T_d/\text{mm}$					Média/mm	Desvio Padrão/mm
31,71%	157,5	158,0	156,0	158,0	157,0	157,3	0,8
25,63%	124,5	124,0	123,5	124,0	123,0	123,8	0,6
28,81%	92,5	91,5	91,0	91,5	92,0	91,7	0,6
12,90%	19,5	19,0	18,0	19,0	18,0	18,7	0,7

V-3.2 Curva de Calibração.

A tabela 5.2 apresenta os resultados obtidos para padrões de soluções aquosas de ácido clorídrico na faixa de concentração de 6 a 37% do ácido. A figura 5.1, expressa estes resultados graficamente.

Tabela 5.2. Resultados utilizados na construção da curva de calibração da figura 5.1. Fundo de escala de 5 mV. Temperatura de 302,2 K.

% em Massa de HCl	$\Delta T_d / \text{mm}$
36,04	226,5
37,75	189,5
31,71	157,5
28,81	124,5
25,63	92,5
22,91	68,5
20,67	54,0
19,22	45,0
15,56	29,0
12,90	19,5
9,67	11,0
6,66	5,5

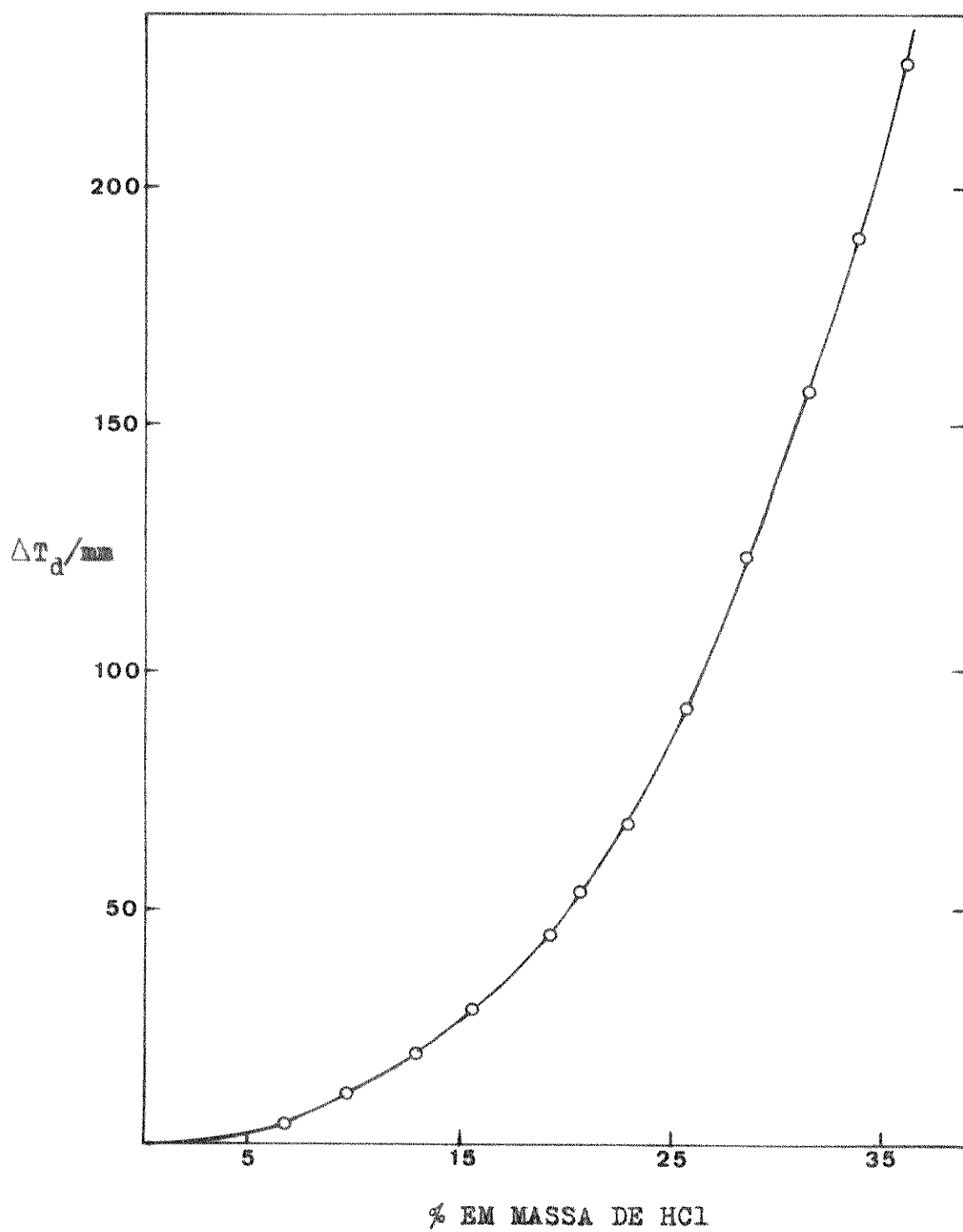


Figura 5.1. Curva de Calibração Para HCl.

V-3.3. Análise de Amostras Sintéticas de Ácido Clorídrico.

Cinco amostras de ácido clorídrico foram analisadas pelo método proposto e seus resultados comparados com o método volumétrico descrito no Apêndice II. A tabela 5.3 mostra os resultados obtidos.

Tabela 5.3. Resultados comparativos de análises efetuadas pelo método volumétrico e pelo método proposto. Fundo de escala de 5 mV. Temperatura = 302,2 K.

Amostra	Massa de HCl em 100 g da Amostra		Erro Relativo/%
	Volumetria	Método I	
E ₁	33,20	33,17	-0,09
E ₂	30,10	30,14	+0,13
E ₃	25,32	25,40	+0,32
E ₄	15,43	15,3	-0,8
E ₅	10,23	10,0	-2,2

V-4. Discussão.

A observação da tabela 5.1 demonstra que a precisão das medidas termométricas obtidas para soluções de ácido clorídrico, submetidas ao processo de diluição do método I, é bastante boa.

Pode-se assumir o valor médio absoluto de 0,7 mm para o desvio padrão de medidas tomadas na faixa estudada.

A precisão e sensibilidade das determinações de acordo com o método proposto, estão subordinadas à faixa de concentração na qual se encontram as amostras, pois, a relação do sinal termométrico com a concentração de ácido não é linear, como demonstra a figura 5.1. Altas concentrações de ácido são favorecidas com uma maior sensibilidade e precisão, podendo-se determinar soluções com teores de ácido em massa na faixa de 35 a 36%, onde a variação do sinal é de 20,0 mm, com precisão absoluta de 0,04%. Tal precisão decresce exponencialmente com a concentração do ácido, na faixa de 20 a 21% de ácido, fica reduzida a 0,09% para uma variação de 8,0 mm. Os resultados comparativos com o método volumétrico foram obtidos graficamente e demonstram uma concordância dentro do erro experimental do método proposto.

A não-necessidade de se efetuar uma diluição da amostra a ser analisada através do método proposto é uma das características vantajosas do seu emprego em determinações de ácido clorídrico em altas concentrações. Outras características vantajosas do método são: a velocidade de análise (discutida no item III-4) e a não-necessidade do emprego de reagentes.

Capítulo VI

CONCLUSÕES

1. O calor de diluição pode ser utilizado como fonte de sinal analítico termométrico.
2. Os dois métodos (I e II) propostos de obtenção do sinal analítico levam a resultados radicalmente diferentes.
3. O método I fornece, para os sistemas água-etanol e água-acetona, a possibilidade de determinação em intervalos de resposta linear em relação às concentrações de etanol e acetona.
4. Nas condições experimentais utilizadas, os intervalos de resposta lineares se estendem de 30 a 50% em massa de etanol para o sistema constituído desta substância e água e de 40 a 80% de acetona para aquele constituído de água-acetona.
5. Procedimentos de diluição ou concentração das amostras permitem a aplicação da faixa de resposta linear às concentrações de etanol ou acetona que se encontram em regiões de menor sensibilidade.
6. A aplicação do método I para o sistema água-acetona permite a sua determinação com precisão absoluta de 0,2% em relação à massa de acetona, na faixa linear de maior sensibilidade e em fundo de escala de 5mV.
7. A aplicação do método I para o sistema água-etanol permite a sua determinação com precisão absoluta de 0,06 e 0,2% em relação à massa de etanol na faixa linear de maior sensibilidade, respectivamente, em fundo de escala de 2 e 5 mV.

8. O método I, quando aplicado na análise de ácido clorídrico, fornece uma curva de calibração não linear, que permite, na região de maior sensibilidade, a determinação deste ácido com precisão absoluta de 0,04% na faixa de 35 a 36% em massa do ácido.

9. Os sistemas água-etanol e água-acetona quando estudados pelo método II forneceram curvas de calibração não lineares e que restringem as determinações a altas concentrações de etanol e acetona.

10. Pelo método II, em tese, pode-se determinar água em acetona e em etanol na faixa de 1% em massa, com precisão absoluta, respectivamente igual a 0,007 e 0,009%.

11. Determinações através do método II para concentrações de etanol na faixa de 95 a 96%, têm precisão absoluta igual a 0,05% do álcool em massa, possibilitando, assim, uma razoável precisão para a determinação do álcool hidratado, utilizado como combustível.

12. O efeito da temperatura sobre o sinal analítico para os métodos I e II, na análise de etanol, é relativamente pequeno porém uma termostatização do ambiente onde se efetua a análise é recomendável.

13. Em vista dos resultados obtidos, outros procedimentos de diluição podem, em tese, serem utilizados com o propósito de otimizar condições de análise.

14. A aparelhagem utilizada na aplicação dos métodos propostos é simples quanto aos componentes e à sua manipulação.

15. A velocidade das determinações utilizando-se do método

I ou II é de 10 amostras/hora utilizando-se de uma cela de diluição, 20 com o uso de duas, existindo a possibilidade de aumento para 30 amostras/hora quando for viável uma redução do tempo de obtenção das linhas bases.

16. Os métodos propostos não utilizam nenhum reagente reduzindo o custo da análise à um preço irrisório.

17. Estudos adicionais poderão demonstrar a aplicabilidade do método em amostras de matrizes diversas e na presença de possíveis interferentes.

APÊNDICE I

Análise de Etanol e Acetona por Picnometria.

A picnometria foi utilizada neste trabalho para a determinação das soluções de etanol e acetona empregadas como padrões e na comparação dos resultados obtidos em análises efetuadas pelos métodos propostos. O método de análise picnométrico, consiste na determinação precisa da densidade de uma solução da qual se deseja conhecer a concentração, utilizando-se de um frasco denominado picnômetro. Existem diversos modelos de picnômetros (44) porém o mais utilizado, pela simplicidade de operação aliada a uma boa precisão, é constituído de um pequeno balão de vidro com baixo coeficiente de dilatação térmica, cuja capacidade nominal está entre 20 e 30 cm³. O balão possui uma tampa em forma de capilar e uma outra que recobre esta última para evitar a volatilização do líquido do seu interior.

Ao se fechar o picnômetro usando-se a tampa com o tubo capilar, o excesso de líquido é atirado fora e o volume restante é determinado pela altura do capilar de maneira reprodutível. O fechamento do picnômetro deve-se dar a uma temperatura conhecida e, o quanto for possível, constante. Geralmente, esta operação é feita no interior de um termostato que mantenha a temperatura com uma precisão de aproximadamente 0,05 K.

Na determinação das amostras de etanol e acetona adotou-se o seguinte procedimento:

Calibração do picnômetro.

Calibrar um picnômetro significa determinar o seu volume interno. Para isto, se utilizou da água cuja densidade é conhecida com grade exatidão ($0,9970479 \text{ g/cm}^3$ a $298,15 \text{ K}$). O picnômetro limpo e seco, foi preenchido com água destilada e colocado em um banho termostatzado a $(298,15 \pm 0,05) \text{ K}$ juntamente com as suas duas tampas. Um tempo de aproximadamente 15 minutos se torna necessário para se conseguir a termostatização do líquido. Após este intervalo de tempo, fecha-se o picnômetro com a tampa capilar que é seca com papel absorvente e recoberta com a outra tampa. A secagem é, então, terminada e determina-se a massa do picnômetro + o líquido. A massa determinada deve ser corrigida para o empuxo do ar pela seguinte equação

$$m = w(1 - \frac{d_A}{d_w}) + v d_A - p \quad (\text{A.1.1})$$

onde w é a massa aparente do picnômetro carregado, p é a massa do picnômetro vazio, d_A é a densidade do ar nas condições de temperatura e pressão da medida, d_w é a densidade dos pesos da balança, v é o volume externo do picnômetro e m é a massa real.

Com o valor da massa real e da densidade da água na temperatura da determinação, determinou-se o volume interno (V_i) com o uso da seguinte equação

$$V_i = m/d \quad (\text{A.1.2})$$

onde d representa a densidade da água.

Utilizando-se dos valores de $d_w = 8,0 \text{ g/cm}^3$; $v = 29 \text{ cm}^3$ e $d_A = 1,269 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$ a $297,2 \text{ K}$ e a pressão de $713,5$ cinco determinações para V_i levaram ao valor de

$$V_i = (28,5515 \pm 0,0009) \text{ cm}^3$$

Determinações de concentração:

Com o conhecimento do volume interno do picnômetro, o procedimento descrito anteriormente foi aplicado para as soluções de etanol e acetona determinando-se, desta forma, a massa real de líquido contida no picnômetro. A seguinte equação foi então empregada na determinação da densidade da solução analisada

$$d = m/V_i \quad (\text{A.1.3})$$

Utilizando-se de tabelas contendo os valores da densidade para soluções à diversas concentrações, o valor de d permitiu se encontrar as concentrações em % mássica de etanol ou acetona.

Medidas tomadas para as mesmas amostras de etanol e de acetona, mostraram que a concentração destas substâncias pode ser conhecida com uma precisão de $0,02\%$ absoluta e expressa em porcentagem em massa.

APÊNDICE II

Análise de Ácido Clorídrico por Volumetria.

As amostras de ácido clorídrico utilizadas como padrão na construção da curva de calibração para a determinação deste ácido pelo método I de utilização do calor de diluição, foram obtidas a través de diluição gravimétrica de uma solução do ácido de graduação P.A., marca Carlo Erba, Indústria Montedison, S.P., Brasil. O teor em massa de ácido clorídrico desta solução foi determinado volumetricamente.

O procedimento adotado para a padronização foi o seguinte: Tomou-se uma alíquota de aproximadamente 2,5 g de ácido em um pesa filtro com tampa esmerilhada, previamente tarado. O conteúdo do pesa filtro foi, então, dissolvido em um volume de aproximadamente 50 cm³ de água destilada em um erlenmeyer de 250 cm³ no qual se juntou 2 gotas de indicador, alaranjado de metila. Uma solução de hidróxido de sódio, de normalidade real determinada através de padronização com biftalato de potássio, em titulação utilizando fenolftaleína como indicador (45), foi utilizada na determinação da concentração do ácido analisado. A porcentagem em massa (C) do ácido analisado foi calculada com o uso da equação

$$C = \frac{V.N.M.100}{w.1000} \quad (A.2.1)$$

onde V é igual ao volume em cm³ da solução de hidróxido de sódio utilizado na titulação; N é a normalidade real da solução alcali-

na, igual a 0,9879 N ; M é a molécula-grama do ácido clorídrico (36,46 g) e w é a massa de amostra em gramas.

Os resultados obtidos para cinco determinações se encontram na tabela A.2.1.

Tabela A.2.1. Resultados das determinações de ácido clorídrico.

Massa de Amostra/g	Volume Gasto de NaOH/cm ³	% em massa de HCl
2,43578	24,35	36,01
2,61482	26,20	36,09
2,40522	26,05	36,02
2,55573	25,60	36,08
2,39700	23,95	35,99

Com os resultados da tabela A.2.1 pode-se tomar o valor mais provável para a concentração de HCl como sendo 36,04% com um desvio padrão absoluto de 0,04%.

BIBLIOGRAFIA

1. Hildebrand, J. H.; Prausnitz, J. M. and Scott, R. L., Regular and Related Solutions, Van Nostrand, Reinhold Co., New York, 1970, p. 15-19.
2. Ref. (1), p. 44.
3. Kruus, P., Liquids and Solutions, Marcel Dekker, Inc., New York, 1977, p. 42-50.
4. Williamson, A. G., An Introduction to Non-Electrolyte Solutions, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1967, p. 119.
5. Pope, A. E.; Pflug, H. D.; Dacre, B. and Benson, G. C., Can. J. Chem., 1967, 45, 2665.
6. Beezer, A. E. and Tyrrell, H. J. V., Thermometric Titrimetry, Chapman and Hall Ltd., London, 1968, p. 19-45.
7. Ref. (4), p. 117-8.
8. Oliveira, W. A., Química Nova, 1978, 5, 7.
9. Oliveira, W. A., Rev. Sci. Instrum., 1977, 48, 1278.
10. Oliveira, W. A.; Lima, J. M. B. and Azevedo, F. G., An. Acad. brasl. Ciên., 1978, 50, 299.
11. Ref. (6), p. 37-8.
12. Oliveira, W. A. and Rodella, A. A., Talanta, 1979, 26, 965.
13. Richmond, H. D. and Merrywether, J. E., Analyst, 1917, 42, 273.

14. Hagedorn, F. and Peuschel, G., Analyst, 1975, 100, 817.
15. Tep, Y, et Brun, S., Ann. Nutr. Alim., 1978, 32, 899.
16. Dupont, P., Ann. Nutr. Alim., 1978, 32, 905.
17. Lur'e, I. S.; Khersonova, L. A.; Mazalva, O. V., Ferment. Spirt. Prom., 1973, 36, 7; Chem. Abstr., 1974, 78, 157782.
18. Caputi, A., J. Ass. Offic. Anal. Chem., 1970, 53, 11.
19. Llames, H. P., Fabricacin del Alcohol, Salvat Ed. S. A., Barcelona, 1956, p.485.
20. Ref. (19), p. 486.
21. Panwar, K. S. and Gaur, J. N., Anal. Chim. Acta, 1965, 33, 318.
22. Kimoto, K., Rept. Inst. Ind. Sci. Tokyo Univ., 1952, 3, 20 ; Chem. Abstr. 1953, 47, 5295b.
23. Ref. (19), p.480.
24. Picker, P., Tremblay, E. and Jolicoeur, C., J. Solution Chem., 1974, 3, 377.
25. Lewin, S. Z. and Bauer, N., "Refractometry and Dispersometry", in Kolthoff, I. M. and Elving, P. J., eds., Treatise on analytical Chemistry, Part I, v. 6, Interscience Publisher, New York, 1965, p. 3895-3931.
26. Cooke, J. R., Analyst, 1974, 99, 306.
27. Ref. 19, p. 476.

28. Morrison, R. L., Amer. J. Enol. Viticult., 1961, 12, 101.
29. Lipis, B. V. Grinberg, N. K. L. and Manuilova, Technol. Pishch Prod. Rast. Proizklozhd. 1966, 116; Chem. Abstr. 1967, 67 89739b.
30. Goelles, F., Mikrochim. Acta, 1960, 299.
31. Oliveira, J., Meditisch Chemist Analyst, 1956, 45, 49; Chem. Abstr., 1957, 50, 10606.
32. West, P. W., Senise, P. and Burkhalter, T. S., Anal. Chem., 1952, 24, 1250.
33. Kolthoff, I. M., Rec. Trav. Chim., 1920, 39, 126.
34. Mitchell Jr., J., "Aquametry", in Snell, F. D., and Ettre, L. S., eds., Encyclopedia of Industrial Analytical Chemistry, v. 3, John Wiley and Sons, New York, 1971, p. 142-159.
35. Wiegel, E. and Kirchner, H. H., Z. Anal. Chem., 1961, 178, 241.
36. Weinberg, I. and Zimmerman, J. R., J. Chem. Phys., 1955, 23, 748.
37. Baratoux, Y. et Julliard, J., Talanta, 1980, 27, 427.
38. Gazo, J. and Truchey, J., Chem. Zvesti, 1964, 18, 655.
39. Desnoyer, M., Bull. Soc. Chim. France, 1960, 10, 1754.
40. Olavi, P.; Virtanen, I. and Paasivirta, J., Suomen Kemistilehti, 1965, 38B, 87; Chem. Abstr., 1965, 63, 6313c.
41. Rogers, D. W. and Wanen, S., Talanta, 1969, 16, 1579.

42. McDonald, J. C.; Brady, C. A., Anal. Chem., 1975, 47, 947.
43. Ref. (6), p. 80.
44. Ref. (19), p. 470.
45. Ohlweiler, O. A., Química Analítica, 2ª ed., v.2, Livros Técnicos e Científicos Ed. S. A., Rio de Janeiro, 1976, p.464.