

Universidade Estadual de Campinas

Instituto de Química

***"Estudo da Reatividade de Formalina e
Paraformaldeído sob Ação de Álcalis e suas Aplicações
como Indicadores Termométricos"***

Dissertação de Mestrado

Julio Cesar Bastos Fernandes

Orientador: Graciliano de Oliveira Neto

Campinas

1996

UNIVERSIDADE BC
 CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
 T/UNICAMP
 F391e
 000/28266
 REC. 667/96
 C ☐ D ☒
 VALOR 8811,00
 DATA 15/08/96
 CFB
 M.00093470-2

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
 BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA
 UNICAMP**

Fernandes, Julio Cesar Bastos
 F391e Estudo da reatividade de formalina e paraformaldeído
 sob ação de álcalis e suas aplicações como indicadores ter-
 mométricos. / Julio Cesar Bastos Fernandes. -- Campinas,
 [SP : s.n.], 1996.

Orientador: Graciliano de Oliveira Neto.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Cam-
 pinas. Instituto de Química.

1. Formalina. 2. Paraformaldeído. 3. Titulação ter-
 mométrica. I. Oliveira Neto, Graciliano. II. Universidade
 Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Abreviações e Símbolos

- A Coeficiente angular da reta
- B Coeficiente linear da reta
- B.I.A. Análise por injeção em batelada
- CDTA Ácido ciclohexanodiaminotetracético
- ctes Constantes
- DMSO Dimetilsulfóxido
- DMFA Dimetilformamida
- E_R Erro indeterminado
- EDP Estimativa do desvio padrão
- EDPA Estimativa do desvio padrão do coeficiente angular da reta
- EDPB Estimativa do desvio padrão do coeficiente linear da reta
- EDPR Estimativa do desvio padrão relativo
- EDP_r Estimativa do desvio padrão da reta
- EI Efeito de Interação
- EP Efeito principal
- ep Erro padrão do efeito
- EDTA Ácido etilenodiaminotetracético
- exp Experimento
- F.I.A. Análise por injeção em fluxo
- Fig. Figura
- inst Instabilidade
- I.V. Infravermelho
- NTC Coeficiente de temperatura negativo
- Param Parâmetros
- P.F. Paraformaldeído
- PTC Coeficiente de temperatura positivo
- redox Oxi-redução
- R Coeficiente de correlação da reta
- T.T.C. Titulação Termométrica com ponto final detectado cataliticamente
- V_{efeito} Variância do efeito
- V_{exp} Variância do experimento

Índice Geral

Prefácio	III
Resumo	1
Abstract	2
1 - Objetivos	3
Referências	3
2 - Introdução	4-22
<i>Os Métodos Entalpimétricos</i>	4
<i>O Formaldeído e seus Polímeros</i>	10
Referências	17
3 - Parte Experimental	23-46
Reagentes	23
Aparelhagem	29
Procedimento	38
Referências	46
4 - Resultados e Discussão	47-100
<i>Efeito da diluição da Formalina com água, no sinal da curva de T.T.C.</i>	47
<i>Influência da presença de Álcoois no sinal da curva de T.T.C. da Formalina</i>	49
<i>Influência de outros Estabilizantes no sinal da curva de T.T.C. da Formalina</i>	54
<i>Estudo da despolimerização da Formalina, usando Paraformaldeído como modelo</i>	56
<i>Estudo do Comportamento Cinético do sinal endotérmico, devido a dissociação dos polímeros</i>	59-70
<i>Estimando a Ordem de Reação</i>	59
<i>Estimando as Constantes Cinéticas</i>	64
<i>O Mecanismo da reação de despolimerização</i>	68
Aplicações	70-98
<i>Localização do ponto final nas T.T.C.</i>	70
<i>Formalina como indicador termométrico</i>	73-81
<i>Titulação de Substâncias Ácidas, usando Formalina como indicador</i>	77
<i>Titulação de Substâncias Básicas, usando Formalina como indicador</i>	78
<i>Paraformaldeído como indicador termométrico</i>	81-98
<i>Titulação de Substâncias Ácidas Solúveis em água, usando Paraformaldeído como indicador</i>	85
<i>Titulação de Substâncias Ácidas pouco Solúveis em água, usando Paraformaldeído como indicador</i>	87
<i>Titulação de Precipitação, usando Paraformaldeído como indicador</i>	89
<i>Titulação Complexométrica, usando Paraformaldeído como indicador</i>	92
<i>Titulação Redox, usando Paraformaldeído como indicador</i>	95
Referências	99

5 - Conclusão	.101-102
6 - Perspectivas Futuras	.103
Referências	.103
Apêndice	
1 - Métodos Estatísticos	.104-107
Referências	.107

Prefácio

A elaboração de um texto, seja um livro ou uma tese, exige sempre uma exata delimitação do conteúdo e do nível do trabalho, a escolha correta a ser abordada pelo tema e a descrição da sua importância.

Com este objetivo, optou-se em alguns tópicos desta dissertação, por uma descrição mais abrangente e em outros, mais detalhada, como foi o caso das referências. Este tópico é um guia para futuras pesquisas, e em geral, sua importância é omitida, o que dificulta, futuramente, a consulta exata do que se deseja. Pensando nisto, foi utilizada a norma ABNT, 1989 (NBR 6023), na sua descrição.

A organização geral desta dissertação obedece a seguinte distribuição:

- Um primeiro conjunto que descreve resumidamente o trabalho, seus objetivos e a forma como foi pesquisado.
- Depois segue-se uma descrição detalhada dos resultados e das conclusões obtidas.
- Finalmente, foi incluído um tópico que apresenta de forma abrangente as possibilidades de futuras pesquisas que poderiam ser desenvolvidas a partir deste trabalho.

Já quando a proposta é desenvolver uma pesquisa, somos direta e indiretamente dependentes da contribuição de instituições e outras pessoas. Por isto, o autor agradece em especial ao professor Oswaldo E. S. Godinho, pela oportunidade concedida desde a graduação e pela orientação desta dissertação de Mestrado, que por motivos particulares, ele não pode continuar como orientador. Também agradece ao professor Graciliano de Oliveira Neto, por ter aceito a dar continuidade na orientação final deste trabalho. A instituição, CAPES pelo apoio financeiro concedido e ao Instituto de Química da UNICAMP e seus funcionários pela infra-estrutura.

O autor também é grato aos amigos Carlos, Helenice, Luciane e Laércio pela ajuda na finalização deste Mestrado, e a amiga Helena e ao professor Edvaldo, pelas sugestões dadas durante o desenvolvimento deste trabalho. Aos colegas de laboratório, professor Aleixo, Andrei, Benjamin, Cláudio, Fátima, Graziela, João, Keila, Mathias, Maria José, Maria do Carmo, Pilar, Sandra, Sayuri, Thereza e Zilda, com os quais conviveu nestes anos de pesquisa. Aos amigos e amigas Aninha, Cláudio, Décio, Fábio, Kátia, Mário, Marcelo, Márcio, Marcos, Paulo, Paula, Samantha e Valeska pelo apoio e amizade. Aos pais, Elder e Julia, a avó, Antônia, ao irmão, Carlos pela ajuda, esforço e dedicação neste período, mesmo separados pela distância.

Finalmente, pede desculpas aos amigos que não constam desta relação, não pelo descaso, mas sim única e exclusivamente pela falta de lembrança no momento, mas que estarão sempre guardados na memória.

Julio Cesar Bastos Fernandes

Campinas, Abril de 1996.

"Não faças aos outros o que não queres que te façam a ti"

Confúcio

Resumo

"Estudo da Reatividade de Formalina e Paraformaldeído sob Ação de Álcalis e suas Aplicações como Indicadores Termométricos"

Autor: Julio Cesar Bastos Fernandes

Orientador: Graciliano de Oliveira Neto

Nesta pesquisa estudou-se os fenômenos calorimétricos envolvidos na ação de álcalis sobre soluções de formaldeído em meio alcoólico ou aquoso. Em meio alcoólico um sinal exotérmico era obtido na curva de titulação termométrica quando adicionava-se a base, enquanto que em meio aquoso o sinal era endotérmico. Então, investigou-se as causas desta ambiguidade, usando a técnica termométrica.

Vários estudos foram realizados para explicar estes fenômenos. Estudou-se a influência na curva de titulação termométrica da Formalina, a presença de metanol, álcoois primários, secundários, terciários e cloreto de guanidina, os quais são usualmente utilizados como estabilizantes para prevenir a precipitação de polímeros presentes na solução concentrada de formaldeído. Também foi investigado o efeito da diluição da Formalina com água no sinal da curva de titulação termométrica, além de modelos cinético. Os espectros de I.V. da Formalina e do paraformaldeído, polímero sólido do formaldeído, foram obtidos, de modo que pudessem explicar as causas dos fenômenos calorimétricos.

Então, estudou-se a possibilidade de aplicar o fenômeno endotérmico, como sinal indicativo do ponto final de titulações termométricas (T.T.C.) de substâncias ácidas e básicas, usando a Formalina como indicador. Também, empregou-se o paraformaldeído como indicador termométrico nas titulações de substâncias ácidas solúveis e pouco solúveis em água, onde estas últimas foram solubilizadas em meio micelar usando tensoativo catiônico, e em titulações hidrolíticas, envolvendo reações de precipitação complexométrica e redox. Nestas titulações, o princípio do método estava baseado na hidrólise alcalina do titulante, depois do fim da titulação, os íons hidroxila produzidos catalisariam a despolimerização do paraformaldeído, causando uma grande diminuição de temperatura no meio reacional, e indicando assim, o ponto final da mesma.

Abstract

"Reactivity Study of Formalin and Paraformaldehyde by Alkali Action and your Uses as a Thermometric Indicators"

Author: Julio Cesar Bastos Fernandes

Teacher: Graciliano de Oliveira Neto

In this research was studied the enthalpimetrics phenomenon involved in alkali reactions with Formalin in alcoholic or aqueous solutions. In alcoholic solutions, exothermic indication was observed in the reaction of alkali with Formalin, but in aqueous solutions the signal was endothermic. Thus, it was investigated, the reasons for the difference in the behavior of Formalin in the two media, with the thermometric technic.

It was studied, the influence of methanol, primary, secondary and tertiary alcohols and guanidine chloride in the thermometric titration curves of Formalin with bases, because these compounds are usually used as stabilizers to avoid the precipitation of polymers presents in the formaldehyde solutions concentrated. The effect in the thermometric titration curves, of Formalin dilution with water, it was also investigated. Kinetics models were studied with Formalin. The infrared spectra of Formalin and paraformaldehyde were obtained to explain the enthalpimetrics phenomenon.

The use of Formalin in aqueous solutions as an end-point indicator for the titration of both weak acids and bases was studied. It was also investigated, the use of paraformaldehyde as a thermometric indicator in the titration of very weak acids and some water-sparingly soluble acids solubilized in micellar suspensions of cationic detergents, and hydrolitic titration involving reactions of precipitation, complexometric and redox. The principle of method was based in the hydrolysis of titrant after the end-point of titration. Thus, the hydroxil ions produced accelerate the depolymerization of paraformaldehyde, indicating the end-point.

Objetivos

O interesse em pesquisar soluções de formaldeído surgiu da necessidade de explicar uma série de fenômenos entalpimétricos, observados em pesquisas preliminares com este composto, usando a técnica de Titulação Termométrica com ponto final detectado cataliticamente.

Soluções de formaldeído em álcool foram usadas como indicador termométrico, por Gaál^[1,2], na determinação de vários sistemas analíticos ácido-base, onde o ponto final destas titulações era indicado por um aumento brusco na temperatura do meio reacional. Contudo, alguns estudos mostraram que ao adicionar álcali nas soluções aquosas de formaldeído, obtinha-se um comportamento oposto ao anterior, isto é, nas titulações ácido-base em meio aquoso, uma diminuição de temperatura era observada no ponto final. Além disso, se a Formalina fosse diluída em água e guardada por um período de alguns dias, o fenômeno não era mais observado.

Assim, neste trabalho, procurou-se investigar as reações químicas envolvidas pela ação de álcalis sobre a Formalina e seus polímeros bem como as suas possíveis aplicações como indicador termométrico.

Vale ressaltar que o objetivo desta pesquisa também está relacionado com a possibilidade da informação que pode ser acrescentada ao que se conhece atualmente sobre o formaldeído, suas soluções e seus polímeros.

Referências

- [1] GAÁL, F. F., AVRAMOVIĆ, B. Dj. and VAJGAND, V. J. "Application of the Aldehyde Reactions for the Endpoint Detection in the Catalytic Thermometric Titration of Acids". *Microchem. J.*, 27 (2), 231-239, June 1982.
- [2] GAÁL, F. F. and AVRAMOVIĆ, B. Dj. "Determination of Total Free Acid in Formaldehyde by Coulometric Catalytic Thermometric Titration". *J. Thermal Anal.*, 26 (2), 285-289, March/April 1983.

Introdução

Os Métodos Entalpimétricos

Os métodos entalpimétricos ou calorimétricos, começaram a ser utilizados em Química Analítica, à partir de 1910^[1]. Os trabalhos iniciais acompanhavam as variações de temperatura do meio reacional em função da adição descontínua de titulante, com um simples termômetro, o que tornava o método lento e complicado. A partir da década de 50, houve um crescente desenvolvimento da técnica, com a introdução da adição contínua do titulante através de motor e o uso de termistores em substituição aos termômetros^[2].

A medida da temperatura nestes métodos pode ser utilizada por três caminhos distintos, os quais são definidos da seguinte maneira^[3]:

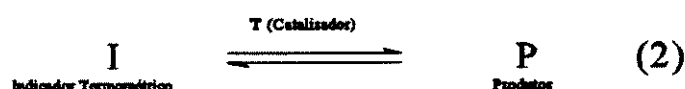
- **Titulação Termométrica**: Método analítico onde o titulante é adicionado em etapas ou continuamente para um recipiente adiabático contendo a amostra. A mudança de entalpia da reação causa uma mudança de temperatura à qual plotada em função do volume de titulante, pode ser usada para localizar o ponto final da titulação.
- **Entalpimetria de Injeção direta**: Método analítico na qual um reagente é injetado para dentro de um recipiente calorimétrico contendo outro reagente. A mudança de entalpia da reação é medida, e diretamente relacionada com a quantidade do reagente limitante (usualmente o analito).
- **Titulação Termométrica com ponto final detectado cataliticamente**: Método no qual o titulante é o catalisador de uma reação indicativa que ocorre após o ponto final da reação com o analito.

O princípio envolvido na Titulação Termométrica com ponto final detectado cataliticamente consiste de dois processos sequenciais^[4,5]:

- **Reação determinativa**: Onde ocorre uma combinação estequiométrica entre amostra e o titulante na direção da formação do produto da reação cataliticamente inativo.



- **Reação indicativa:** Após a reação determinativa se completar, um pequeno excesso de titulante catalisa a reação indicativa, e esta é utilizada para indicar o ponto final da titulação.



Para ser utilizada na determinação do ponto final de titulações, a reação indicativa deve apresentar alguns requisitos, tais como^[5]:

- Tempo de indução muito pequeno;
- Ser muito rápida na presença do catalisador;
- Ocorrer nas mesmas condições da reação determinativa;
- Possibilitar a detecção do ponto final da titulação.

A Titulação Termométrica com ponto final detectado cataliticamente foi desenvolvida a partir de 1965, por Vaughan e Swithenbank^[6]. Esses pesquisadores usaram a reação de dimerização da acetona, catalisada por base e fortemente exotérmica, para determinar o ponto final de titulações de ácidos fracos com solução de hidróxido de potássio em isopropanol. Outras reações de condensação de aldeídos e cetonas catalisadas por base, também foram empregadas como reações indicativas para o ponto final de T.T.C.^[7-9].

Em 1967, Vajgand e Gaál^[10] descreveram o uso do calor da reação de hidratação de anidrido acético, catalisada por ácido perclórico, para indicar o ponto final na titulação de aminas terciárias e sais de ácidos.

O uso de polimerizações iônicas inicializadas por ácidos e bases fortes foram descritas por Greenhow^[11-23], como um meio de indicação do ponto final de T.T.C. de bases e ácidos orgânicos.

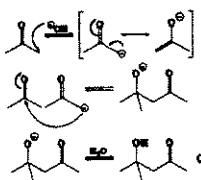
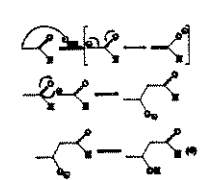
Mais recentemente, o calor da reação de decomposição do hidroperóxido de cumeno, a qual é catalisada por ácidos, foi utilizada como processo indicativo na determinação de bases por T.T.C.^[24].

Os indicadores termométricos descritos anteriormente foram desenvolvidos no campo das análises orgânicas. Para determinação de substâncias inorgânicas, Weisz, Kiss e Klockow^[25] sugeriram que o calor envolvido na oxidação de arsênio (III) com cério (IV), catalisada por iodeto, poderia ser usado para localizar o ponto final de titulações de soluções de prata (I), mercúrio (II) e paládio (II) com iodeto. Posteriormente, Weisz e Kiss^[26] determinaram agentes quelantes, onde a ação catalítica do manganês (II) na decomposição exotérmica de peróxido de hidrogênio ou a oxidação de resorcinol por peróxido de hidrogênio, eram a base do método para indicação do ponto final. Nos anos

de 1972-73, Weisz e Pantel^[27,28] descreveram o uso da oxidação de hidrazina com peróxido de hidrogênio, catalisada por cobre (II) como um sistema para a detecção do ponto final.

Apesar do número de indicadores termométricos conhecidos não ser muito grande, existe um vasto campo de aplicação da T.T.C., o qual pode ser evidenciado pelos dados da Tabela 1.

Tabela 1: Aplicações das Titulações Termométricas com ponto final de detecção catalítico, na determinação de diversas substâncias.

Titulação de Ácidos e Substâncias ácidas					
Ácidos e Substâncias ácidas	Indicador (mL)	Titulante (mol L ⁻¹)	Reação Indicativa	Solvente da amostra (mL)	Referência
Ácidos mono e policarboxílicos; Fenóis mono e polihídricos; imidas e ceto-enóis. Compostos Nitro aromáticos. Alquil e aril tióis; Compostos heterocíclicos de funções tióis; Tioamidas. Ácidos cianúricos e tiocianúricos; Óleo de alcatrão; Carvão betuminoso; Barbitúricos.	Acetona* (3-10)	KOH em 2-propanol (0,1 e 1) e álcali gerado coulometricamente		Benzeno Piridina (0-2)	[6,13] [1] [17] [13] [6,29] [30-32] [33]
Ácido bórico, ácido fosfórico, ácidos carboxílicos, aminoácidos e ceto-enóis (em solução aquosa e não aquosa).	Acetaldeído (3)	KOH em 2-propanol ou água (0,5)		Água (2)	[7]
Ácido mono e policarboxílicos; fenóis mono e polihídricos; imidas; ceto-enóis; ácidos cianúricos e tiocianúricos; alguns tióis; sulfonamidas; catecolaminas; taninos em vegetais; resinas fenol-formaldeído e resorcinol-formaldeído; barbitúricos, Soluções aquosas de ácidos benzóico, oxálico, fosfórico, fosforoso e bórico; Fenol; Resorcinol e Aminoácidos, Proteínas.	Acilonitrila** (2-10)	KOH em 2-propanol (0,001-1,0) Bu ₄ NOH em metanol-tolueno (1+3) (0,001-0,1) KOH em 2-propanol ou água (0,5)	Polymerização Aniónica $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCN} \xrightarrow{\text{HO}^-} \text{HOCH}_2\text{CHCN} \quad (5)$ $\xrightarrow{n\text{H}_2\text{C}=\text{CHCN}} \text{HO}(\text{CH}_2\text{CHCN})_n\text{CH}_2\text{CHCN}$	Solventes dipolar aprótico (0,5-5) Dimetil sulfóxido (5-7) Água (0,2-1,0)	[13,34] [17,35] [15,36] [37,38] [33] [39] [40]
Ácidos palmítico, láurico, benzóico, fumárico, mirístico, esteárico, monocloroacético e fórmico.	Formaldeído*** (1-2)	KOH em 2-propanol (0,001) Bu ₄ NOH em 2-propanol (0,001)	Polimerização do formaldeído, reação não descrita.	Metanol, etanol e 2-propanol, (10)	[8,41]

* Resultados similares foram obtidos com ciclohexanona;

** Resultados similares foram obtidos com metil acrilato e dimetil itaconato;

*** Resultados similares foram obtidos também com o sistema benzaldeído-acetofenona, heptanal, octanal, nonanal e decanal.

continuação da Tabela 1:

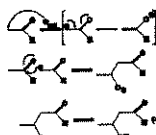
Titulação de Bases e Substâncias básicas					
Bases e Substância básicas	Indicador (mL)	Titulante (mol L ⁻¹)	Reação Indicativa	Solvente da amostra (mL)	Referência
Alquil, alquil-aromáticas e heterocíclicas aminas terciárias, incluindo antipirina, cinconina, piridoxina, teofilina e cafeína; carboxilatos de sódio e potássio.	Anidrido acético* (0,5-2) + Água (0,12-0,5)	HClO ₄ em ácido acético e misturas de ácido acético com anidrido acético (0,25) e ácido gerado coulometricamente.	(Mecanismo de reação não é bem conhecido)	Ácido acético, anidrido acético, nitrometano. (7-25)	[10,42,43]
Dopamina.HCl, Tris Buffer, DL-Noradrenalina.HCl, Etil amina.HCl, Anilina.HCl*, Anilina*, Benzilamina*, n-butil amina, α-metil-L-dopa*, Pirof*, L-dopa*, Adrenalina, Tartarato, dietil amina, Trietanolamina, Pírolidina, Tiouréia, 2-dietil amino etanol, Trietil amina, Piridina, Diazepam, Cafeína**, 8-hidroxiquinolina** e quinclidina**.	Anidrido acético ou Ácido acético (4) + α-metil estireno (0,5) ou Anidrido acético (4) + 4-hidroxi 4-metil pentan-2-ona (0,5)	HClO ₄ em ácido acético (0,1)	(Reação não descrita)	Ácido acético (3) ou Ácido acético (2,5) + Ácido fórmico (0,5)	[44] [23]
Alquil, alquil-aromáticas e heterocíclicas aminas terciárias, incluindo antipirina, teofilina e cafeína; Uréia; carboxilatos de sódio, potássio, cálcio e cobalto.	Anidrido acético (1-5) + compostos orgânicos hidroxil (4 mequiv)	HClO ₄ em ácido acético e misturas de ácido acético com anidrido acético (0,001-0,1)	(Mecanismo de reação não é bem conhecido)	Anidrido acético, nitrometano, diclorometano. (7-25)	[42,45]
Alquil e alquil-aromáticas aminas primárias, secundárias e terciárias; aminas heterocíclicas; amidas incluindo hexametildisforamida; dimetilsulfóxido; aminoácidos; catecolaminas; alcalóides.	2-Fenil propeno (2-10)	HClO ₄ em ácido acético e misturas de ácido acético com 1,2-dicloroetano ou nitroetano. (0,001-0,1)	Polinimerização Catalítica $\text{H}_2\text{C}=\text{CHR} \xrightarrow{\text{H}^+} \text{H}_2\text{CCH}^+\text{R} \quad (6)$ $\xrightarrow{\text{H}_2\text{C}=\text{CHR}} \text{H}_2\text{CCH}(\text{CH}_2\text{CHR})_{n-1}\text{CH}_2\text{CH}^+\text{R}$	Tolueno, acetona, ácido acético, nitroetano, 1,2-dicloroetano	[11,12] [15] [14]
Alquil e alquil-aromáticas aminas primárias, secundárias e terciárias; aminas heterocíclicas; hexametildisforamida; dimetilsulfóxido.	2-Metil-propil-vinil éter (2-10)	BF ₃ -Et ₂ O em dioxano e misturas de dioxano com 1,2-dicloroetano, acrilonitrila, ou nitroetano.	Polinimerização Catalítica $\text{H}_2\text{C}=\text{CHR} \xrightarrow{\text{H}^+} \text{H}_2\text{CCH}^+\text{R} \quad (6)$ $\xrightarrow{\text{H}_2\text{C}=\text{CHR}} \text{H}_2\text{CCH}(\text{CH}_2\text{CHR})_{n-1}\text{CH}_2\text{CH}^+\text{R}$	Tolueno, acetona, ácido acético, nitroetano, 1,2-dicloroetano	[12]
Alquil, alquil-aromáticas e aril aminas primárias, secundárias e terciárias; aminas heterocíclicas, incluindo trifetilfosfina.	Etil-vinil éter (2-5)	I ₂ em dimetilformamida (0,005-0,05)	$2\text{I}_2 \rightleftharpoons \text{I}_3^- + \text{I}_2^+ \rightleftharpoons \text{I}_3^- + \text{I}_2^+$ $\text{H}_2\text{C}-\text{CH}(\text{OR}) \xrightarrow{\text{I}_2^+} \text{H}_2\text{CCH}^+(\text{OR}) \quad (7)$ $\xrightarrow{\text{H}_2\text{C}-\text{CH}(\text{OR})} \text{H}_2\text{CCH}(\text{OR})_n\text{CH}_2\text{CH}^+(\text{OR})$	Dimetilformamida, acrilonitrila (1-2)	[16,46]
Bifalato de potássio, benzoato de potássio, morfina, trietil amina, dietanolamina, cafeína, dimetilformamida, dimetilsulfóxido	Hidroperóxido de cumeno (0,1-1,0)	HClO ₄ em mistura de ácido acético-anidrido acético [11,5+1] (0,01-0,1) BF ₃ -Et ₂ O em mistura com 1,2-dicloroetano (0,1)		Ácido acético-anidrido acético (11,5 + 1) (10,0) 1,2-Dicloroetano (10,0)	[24]

* Anidrido propiônico também pode ser usado.

** Nas titulações destas substâncias foram usados como indicadores termométricos dimetoximetano, 1-3-5 trioxano, 1-3 dioxolano, tetrahydrofurano, tetrahydropirano, e em alguns destes casos, óxido trimetileno e óxido hexametileno.

Sem Anidrido acético.

continuação da Tabela 1:

Titulações de Precipitação e Complexométrica						
Cátions	Procedimento e Tipo da Titulação*	Titulante (mol L ⁻¹)	Reação Indicativa	Solvente da amostra	Outros Reagentes	Referência
Ag ⁺ , Hg ²⁺ , Pd ²⁺ .	Direto (Precipitação e Complexométrica)	KI _(aq) (10 ⁻² -10 ⁻³)	$2 \text{Ce}^{4+} + \text{As}^{3+} \xrightarrow{\text{KI}} 2 \text{Ce}^{3+} + \text{As}^{5+}$ 0,0N, 0,1 mL. 1,0N, 0,1 mL.	H ₂ O		[25,47]
Ag ⁺ , Hg ²⁺ , Pd ²⁺ .	Substituição ou deslocamento (Precipitação)	KSCN _(aq) (10 ⁻²)	$2 \text{Ce}^{4+} + \text{As}^{3+} \xrightarrow{\text{KSCN}} 2 \text{Ce}^{3+} + \text{As}^{5+}$ 0,0N, 0,1 mL. 1,0N, 0,1 mL.	H ₂ O	AgI, HgI ₂ , PdI ₂ .	[48]
Zn ²⁺ , Cd ²⁺ , Cu ²⁺ , Ni ²⁺ , Mn ²⁺ , Pd ²⁺ , Hg ²⁺ , Sn ²⁺ , Al ³⁺ , In ³⁺ , Ga ³⁺ , Th ⁴⁺ .	Retorno (Complexométrica)	MnCl _{2(aq)} (10 ⁻⁴ -2x10 ⁻²)	$13 \text{H}_2\text{O}_2 + \text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_4 \xrightarrow{\text{Mn}^{2+}} 6\text{CO}_2 + 16 \text{H}_2\text{O}$ (10) 5%, 1 mL. 5%, 1 mL. 30%, 0,3 mL.	H ₂ O	EDTA (10 ⁻²)	[26]
Zn ²⁺ , Cu ²⁺ , Ni ²⁺ , Pb ²⁺ , Hg ²⁺ , Sn ²⁺ , In ³⁺ , Ga ³⁺ , Th ⁴⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , Sr ²⁺ , Ba ²⁺ , Co ²⁺ , Bi ³⁺ , Pd ²⁺ .	Retorno (Complexométrica)	Mn(NO ₃) ₂ em dimetil-sulfóxido (2x10 ⁻²)	$13 \text{H}_2\text{O}_2 + \text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_4 \xrightarrow{\text{Mn}^{2+}} 6\text{CO}_2 + 16 \text{H}_2\text{O}$ (10) 10%, 0,1 mL. 10%, 0,1 mL. 30%, 0,3 mL.	Dimetil-sulfóxido	EDTA ou CDTA** (2x10 ⁻²)	[48]
Cu ²⁺ , Ni ²⁺ , Pb ²⁺ , Mn ²⁺ , Cr ³⁺ , K ⁺ .	Direto (Precipitação)	KOH _(aq) (0,5)	 Acetaldeído-H ₂ O (1+1)	H ₂ O		[49]
Cu ²⁺ .	Reverso (Complexométrica)	Cu ²⁺ _(aq)	$2 \text{H}_2\text{O}_2 + \text{NH}_2\text{NH}_2 \xrightarrow{\text{Cu}^{2+}} \text{N}_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$ (11) 30%, 0,3 mL. 5%, 1 mL.	H ₂ O	EDTA (10 ⁻²)	[27,28]
Ânions						
Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , SCN ⁻ , S ²⁻ , [Fe(CN) ₆] ⁴⁻ .	Retorno (Precipitação)	KI _(aq) (10 ⁻²)	$2 \text{Ce}^{4+} + \text{As}^{3+} \xrightarrow{\text{KI}} 2 \text{Ce}^{3+} + \text{As}^{5+}$ 0,0N, 0,1 mL. 1,0N, 0,1 mL.	H ₂ O	AgNO ₃ , Hg(OAc) ₂ , PdCl ₂ .	[25]

* Tipos de procedimentos^[50]:

■Direto - O inibidor da reação catalisada é determinado. Uma alta concentração dos reagentes indicadores são adicionados junto com o inibidor, o qual é titulado com solução padrão do catalisador. No ponto final da titulação, o primeiro excesso do catalisador acelera imediatamente a reação catalítica.

■Substituição ou deslocamento - A espécie que se deseja determinar é titulada com uma solução padrão conveniente (ou vice-versa) na presença dos reagentes indicadores. O catalisador é adicionado para a solução amostra antes da titulação e deverá ser bloqueado pela formação de um composto suficientemente estável com o inibidor. Ele deverá ser capaz de liberar-se deste composto pelo deslocamento causado por um pequeno excesso do titulante, dando então partida a reação indicadora.

■Retorno - O catalisador é determinado por adição de uma solução padrão do inibidor em excesso para a amostra, seguido pela adição dos reagentes indicadores e titulação do excesso de inibidor com uma solução padrão do catalisador.

■Reverso - É similar ao direto, mas neste caso é o catalisador que é determinado. Um volume bem conhecido de solução padrão do inibidor (mais os reagentes indicadores) é titulado com a solução amostra contendo o catalisador.

** EDTA - Ácido etilenodiaminotetracético, sal dissódico; CDTA - Ácido ciclohexanodiaminotetracético.

continuação da Tabela 1:

Titulação Redox (Iodométrica)					
Substâncias	Indicador (mL)	Titulante (mol L ⁻¹)	Reação Indicativa	Solvente da amostra (mL)	Referência
Haletos de amônia quaternária; Hidrazinas e hidrazidas orgânicas; Água*; Metal O-alkil ditiocarbonatos; Metal ditiocarbonatos e fosforoditiocatos.	Etil vinil éter	Iodo em dimetilformamida	$2I_2 \rightleftharpoons I_3^- + I_2 \rightleftharpoons I_3^-$ $H_2C=CH(OR) \xrightarrow{I_2} ICH_2CH^+(OR) \quad (7)$ $\xrightarrow{I_2} ICH_2CH(OR) \xrightarrow{I_2} ICH_2CH^+(OR)$	Dimetilformamida	[16] [16,46] [18] [18,46] [20]
NaI, KI, RbI, CsI, Hg(SCN) ₂ , HgK(SCN) ₂ , Co(SCN) ₃ , Fe(SCN) ₃ , Pb(SCN) ₂ , Ba(SCN) ₂ , NaSCN, NH ₄ SCN, KSCN, Zn(SCN) ₂ .	Etil vinil éter (1)	Iodo em dimetilformamida (0,1)	$2I_2 \rightleftharpoons I_3^- + I_2 \rightleftharpoons I_3^-$ $H_2C=CH(OR) \xrightarrow{I_2} ICH_2CH^+(OR) \quad (7)$ $\xrightarrow{I_2} ICH_2CH(OR) \xrightarrow{I_2} ICH_2CH^+(OR)$	Dimetilformamida (2)	[51]

- * Na determinação de quantidade traços de água pelo método iodométrico, a velocidade de adição do titulante afeta o valor da titulação, sendo necessário a construção de um gráfico de calibração, feito numa velocidade constante de adição do titulante. A curva de calibração para a faixa de 0-8 mg é linear quando a solução de Iodo em dimetilformamida 0,05 mol L⁻¹ é adicionado por 0,06 mL⁻¹ para 1 mL de solução, na qual tenha sido adicionado 2 mL de reagente indicador.

As Titulações Termométricas com ponto final detectado cataliticamente também foram empregadas na investigação de vários mecanismos de reação, tais como os envolvidos na titulação de ácidos polifuncionais com álcalis, onde dependendo da concentração do titulante (base) ou do indicador utilizado, pode-se titular apenas um ou mais grupos ácidos^[13,19,52]; nas interações entre solventes dipolares apróticos e água^[53]; e no estudo do mecanismos de algumas reações de condensação de compostos carbonílicos mono e difuncionais^[54].

Mais detalhes sobre as Titulações Termométricas podem ser obtidos nos livros textos^[1,2,55-57], nas revisões em revistas especializadas^[4,5,50] ou ainda nas revisões bienais sobre métodos cinéticos aplicados à Química Analítica^[58-65].

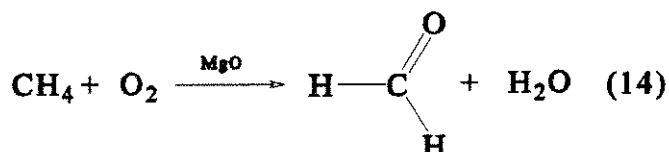
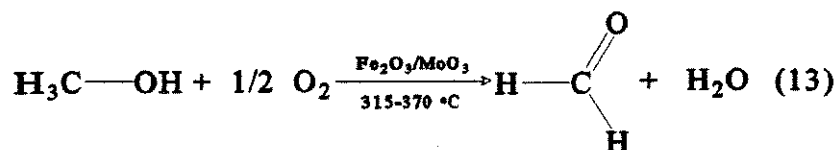
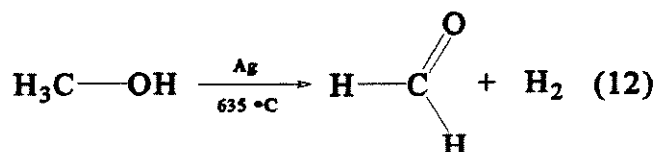
A metodologia termométrica também têm sido utilizada, acoplada em outras técnicas, tais como Análise por injeção em fluxo (F.I.A.)^[66,67] e Análise por injeção em batelada (B.I.A.)^[68].

O Formaldeído e seus Polímeros

O Formaldeído ou Metanal é um composto de propriedades físicas e químicas singulares, em relação aos demais aldeídos. Em geral, este tipo de comportamento é marcante nos primeiros membros das séries homólogas de compostos orgânicos, sendo especialmente verdadeiro com o formaldeído. Este composto apresenta muitas reações que só são peculiares à ele, e que não fazem parte das reações padrões para aldeídos.

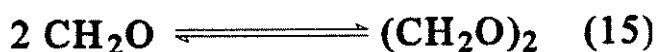
O formaldeído foi primeiro preparado por Butlerow^[69] em 1859 (59 anos depois da descoberta do acetaldeído, por Fourcroy e Vauquelin^[70]), na forma de um polímero, pela ação de oxalato ou acetato de prata sobre iodeto de metileno. Esse polímero provavelmente tinha a fórmula $(\text{CH}_2\text{O})_n$, contudo por um engano, Butlerow determinou a densidade do vapor obtido pela vaporização do material, e concluiu que o composto era dioximetileno, $(\text{CH}_2\text{O})_2$, um "isômero" de um ainda desconhecido formaldeído. A descoberta propriamente dita do formaldeído é atribuída à Hofmann^[71], quem o preparou em 1867, pela passagem de uma mistura de vapor de álcool metílico (metanol) e ar sobre um fio de platina aquecido. Ele obteve o composto em uma solução alcoólica diluída e o caracterizou por meio de reações, provando sua estrutura. Posteriormente, Hofmann obteve formaldeído polimerizado por evaporação desta solução e identificou como sendo o mesmo composto obtido por Butlerow, apesar de também estar enganado^[72].

O formaldeído é obtido atualmente em escala industrial, por desidrogenação (12) ou oxidação (13) catalítica do álcool metílico^[73], apesar de ser o método preferencial, ele também pode ser preparado por oxidação parcial de metano (14) na presença de óxido de magnésio^[74].

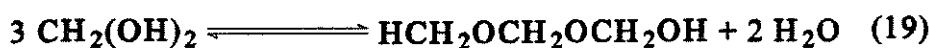


Os primeiros estudos das soluções aquosas de formaldeído datam do século XIX. Em 1888, Tollens e Mayer^[75], e em 1890, Eschweiller e Grossmann^[76], realizando medidas crioscópicas, mostraram que uma solução diluída de formaldeído, preparada a partir de uma mais concentrada, apresentava uma massa molecular cerca de 1,5 vezes maior que o valor 30 g mol^{-1} , requerido pela teoria. Contudo, se as medidas fossem realizadas depois de alguns dias o valor normal era obtido. Eles concluíram que soluções concentradas de formaldeído continham polímeros dissolvidos, os quais, lentamente dissociavam com a diluição. Em 1898, M. Delèpine^[77] realizando medidas termoquímicas nas soluções aquosas de formaldeído, mostrou que diluindo a solução concentrada havia uma liberação instantânea de calor devido à diluição, seguida por uma lenta absorção de calor. Depois de um estudo quantitativo do fenômeno, ele chegou a conclusão que o calor inicialmente liberado era devido ao calor de diluição, enquanto que o calor gradualmente absorvido era devido a uma mudança interna na solução, onde ele acreditou ser devido a dissociação dos polímeros existentes na solução.

Todos estes resultados foram confirmados posteriormente por Auerbach e Barshall^[78], em 1905, onde eles realizaram um extenso estudo deste fenômeno e determinaram a massa molecular do formaldeído em várias concentrações de soluções aquosas. Com esses dados, eles exploraram algumas leis simples de ação das massas, experimentando primeiro, com as seguintes equações^[79]:



As constantes de equilíbrio baseadas nestas equações se mostraram todas insatisfatórias, o verdadeiro estado, parecia ser algo entre as equações (16) e (17). Por esta razão, eles tentaram com uma equação onde o formaldeído e o polímero estivessem hidratados, como a seguinte^[79]:



Os resultados obtidos por Auerbach e Barshall em suas pesquisas estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Resultados obtidos por Auerbach e Barschall para a massa molecular aparente de soluções aquosas de formaldeído à temperatura ambiente e as respectivas constantes de equilíbrio para as reações (16), (17) e (19)^[79].

% V/V de CH ₂ O	Gramas de CH ₂ O por 1000 Gramas de H ₂ O na solução diluída para medida	Abaixamento do ponto de congelamento no momento da diluição	Massa Molecular Aparente (g mol ⁻¹)	K ₁₆	K ₁₇	K ₁₉ *
37,71	65,2	2,25	53,6	28	390	0,021
37,38	64,56	2,24	53,3	29	400	0,022
30,6	52,4	2,001	48,45	43	490	0,027
25,76	43,83	1,805	44,9	56	550	0,032
24,2	41,15	1,705	44,6	52	490	0,028
21,36	36,15	1,555	43	55	460	0,028
15,81	54,15	2,6	38,5	75	490	0,030
11,54	39,13	1,999	36,2	71	350	0,025
5,99	20	1,14	32,5	72	200	0,023
2,39	24,3	1,497	30	-	-	0,029

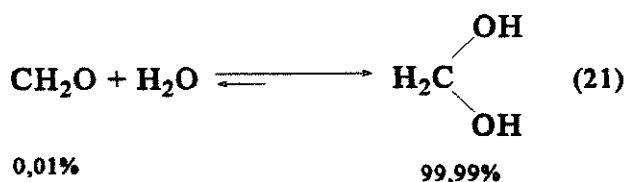
* A média dos valores obtidos para a constante K₁₉ foi igual à 0,026.

Os valores de K₁₉ mostraram pouca variação, sendo constante nos limites do erro experimental. De acordo com esses dados, Auerbach e Barshall acreditaram que o formaldeído em soluções aquosas estava presente como metilenoglicol em equilíbrio com um trímero hidratado, onde a expressão de ação das massas na qual os vários constituintes são medidos em mol L⁻¹ é representada pela equação^[79]:

$$K = 0,026 = \frac{[CH_2(OH)_2]^3}{[C_3H_6O_3 \cdot H_2O] \times [H_2O]^2} \quad (20)$$

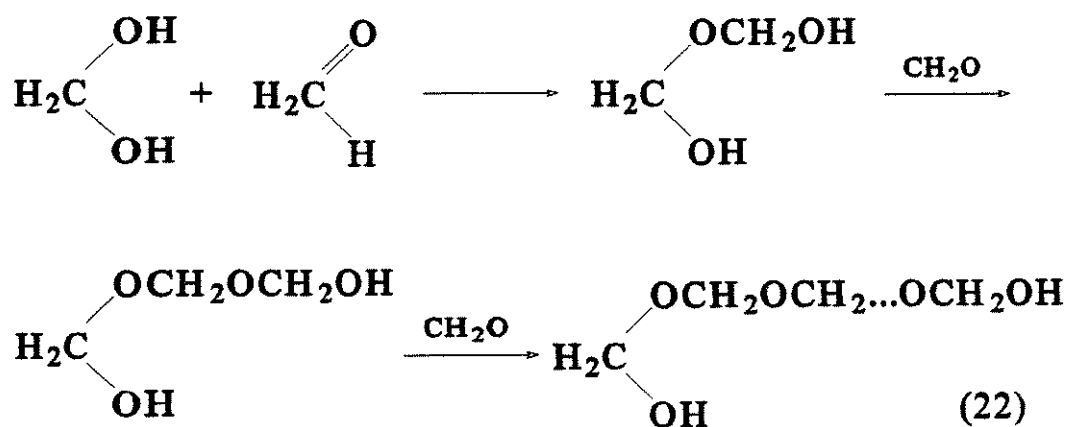
Em 1929, Schou^[80] estudando os espectros de absorção de soluções de formaldeído em água e hexano, confirmou essas teorias.

O formaldeído é comercializado como uma solução aquosa à 37% m/m, contendo de 7-10% de metanol no verão e 10-15% no inverno, para estabilizar a solução, inibindo assim, a formação e consequente precipitação de polímeros^[74,81]. Esta solução, que recebe o nome de Formalina, apresenta o formaldeído na forma de um monohidrato^[73,79], de acordo com a seguinte equação:

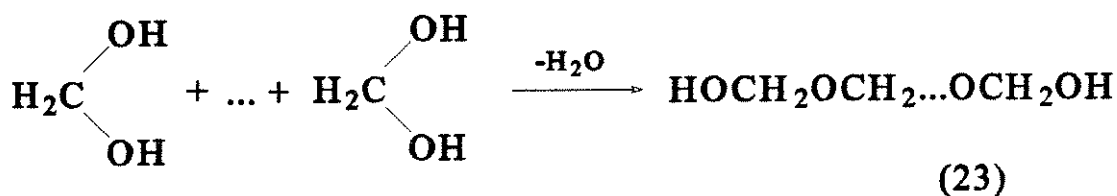


em equilíbrio com polimetilenoglicóis, que são compostos formados nas soluções concentradas, devido a polimerização de formaldeído em presença de traços de água e catalisadores ácidos, conforme as reações^[82]:

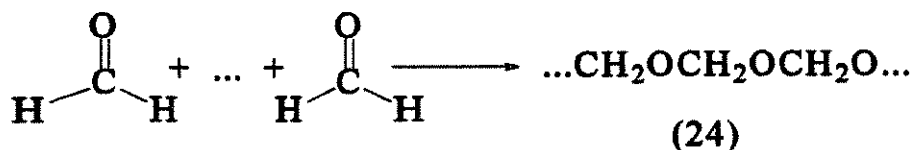
■ Condensação das moléculas de formaldeído com a estrutura do metilenoglicol;



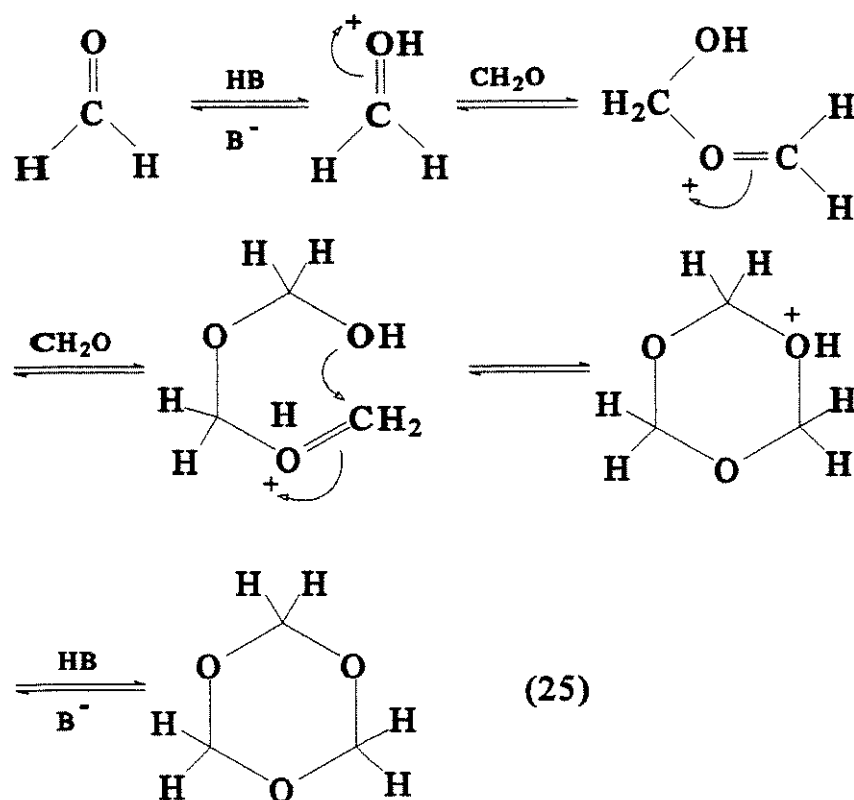
■ A condensação pode proceder através das sucessivas séries de condensações do metilenoglicol;



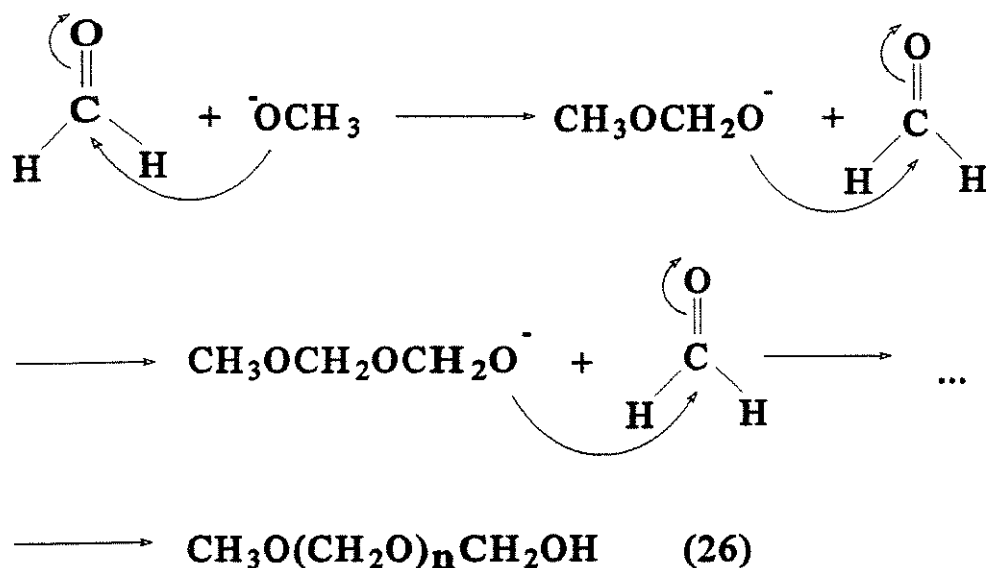
- A polimerização pode proceder através da ligação carbonila, provavelmente com a adição de água para satisfazer os grupos finais;



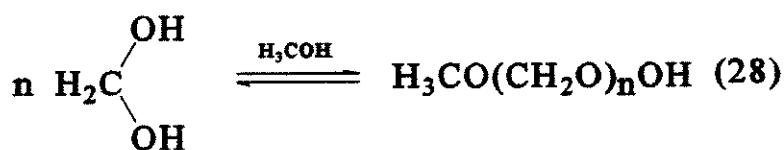
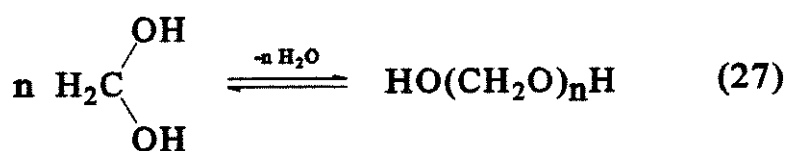
- Existe a possibilidade da formação de trimeros cíclicos, catalisada por ácido, mas que ocorre lentamente na ausência de catalisadores^[81].



Contudo, na presença de metanol, se formam hemiacetais, de fórmula $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_2\text{OH}$ ^[83]. O mecanismo pelo qual o metanol reage com formaldeído para formar polimetoximetilenoglicóis deve ser semelhante ao ataque de metoxi de sódio a formaldeído^[84,85].



Assim, o formaldeído presente na formalina pode ser representado pelos seguintes equilíbrios^[74,86]:



O formaldeído possui uma série de polímeros sólidos. Tollens^[87], em 1882, foi o primeiro a preparar o polímero hidratado, paraformaldeído, pela evaporação da solução aquosa de formaldeído. Em 1885, Pratesi^[88] descobriu o trímero α -trioximetileno e o tetramero, tetraoximetileno foi descoberto por Staudinger e Lüthy^[89] em 1925.

Os polímeros do formaldeído podem ser classificados em dois grupos^[90], onde o primeiro grupo compreende os altos polimetilenos glicóis e seus derivados, e o outro consistindo nos polioximetilenos, que são provavelmente os únicos polímeros verdadeiros do formaldeído, cuja fórmula empírica pode ser escrita como $(\text{CH}_2\text{O})_n$.

As principais características apresentadas pelo formaldeído, bem como a de seus polímeros sólidos, estão resumidas na Tabela 3.

Formaldeído	
Formaldeído Líquido:	
Ponto de Ebulição à 101.3 kPa	-19 °C
Ponto de Congelamento	-118 °C
Calor de Vaporização	21,6 kJ/Mol à -21 °C
Densidade	0,9172 à -80 °C e 0,8153 à -20 °C
Formaldeído Gasoso:	
Calor de dissolução ⁽²³⁾	
Água	61,1 kJ/g
Metanol	62,8 kJ/g
n-Propanol	59,4 kJ/g
n-Butanol	62,3 kJ/g
Calor de formação	106,3 kJ/Mol ou 120,1 kJ/Mol
Solução Aquosa:	
Calor de formação	168,6 kJ
Ponto de Ebulição	Gradualmente decresce de 100,1 ° para 99,0 °C com o aumento da concentração de 3 para 50 %
Densidade	Função linear da concentração

		Concentração (%)		Densidade à (18 ± 0,05) °C				
		2,23		1,0054				
		18,82		1,0568				
		37,53		1,1158				

Polímeros								
Nome	Paraformaldeído*	Polioximetilenos						1-3-5 Trioxano ^[9]
		α^*	β^*	γ^*	δ	Tetra	ϵ	
Composição	$(CH_2O)_n.H_2O$ n = 8-100	$(CH_2O)_n.H_2O$ n > 100	$(CH_2O)_n$ n > 200	$CH_3O(CH_2O)_n-$ $-CH_2OCH_3$ n = 300-500	$CH_3O(CH_2O)_nCH_2-$ $-CH(OH)CH_3$ n=150-170	$(CH_2O)_4$	$(CH_2O)_5$ n > 300	$(CH_2O)_5$
Características Externas	Amorfo ou coloidal	Cristalino	Cristalino	Cristalino	Cristalino	Cristalino	Amorfo	Cristais incolores
Ponto de Fusão (°C)	121-123 ° ^[8]	170-173 ° ^[8]	163-168 °	163-165 °	169-170 °	112 °	195-200 °	61-62 °
Ponto de Ebulição (°C)								115 °
Solubilidade em Água	0,24 ^[8] (g CH_2O / 100 mL)	0-0,02 ^[8] (g CH_2O / 100 mL)		"insolúvel"	"insolúvel"		"insolúvel"	17,2-21,1 (g trioxano /100 mL)
Solubilidade em álcali e Na_2SO_3	solúvel ou reage	solúvel ou reage	solúvel ou reage	"insolúvel" ou não reage	"insolúvel" ou não reage		"insolúvel" ou não reage	não reage
Aquecimento à 100 °C	não modifica	não modifica	converte no composto γ	converte no composto δ	não modifica	não modifica	não modifica	não modifica
Calor de formação	177,8 kJ/Mol	169,0 kJ/Mol						179,9 kJ/Mol

* Pontos de fusão medidos em tubos selados.

É interessante mencionar, que atualmente a maior parte dos artigos existentes sobre as soluções de formaldeído e seus polímeros, ainda datam do fim do século XIX e início do XX. O conhecimento adquirido posteriormente, não foi publicado em revistas especializadas e sim, patenteado, o que dificulta bastante o acesso à estas informações.

Um dos grandes estudiosos das soluções de formaldeído e de seus polímeros, foi um químico da indústria Du Pont, J. F. Walker, que publicou um dos poucos livros que trata deste assunto em detalhes^[94].

É importante também lembrar, que tanto as soluções de formaldeído como o paraformaldeído são bastante tóxicos. Em relação aos dois, a Formalina é mais perigosa, primeiro por conter metanol, o qual pode causar cegueira, depois por ser suspeita de causar câncer^[95]. Contudo, efeitos mutagênicos foram notados apenas em organismos como *Escherilia coli* e alguns vírus, nada sendo observado em células de mamíferos^[92].

Referências

- [1] VAUGHAN, G. A. *Thermometric and Enthalpimetric Titrimetry*. London: Van Nostrand Reinhold Company LTD, 1973: 255 p.
- [2] TYRREL, H. J. V. and BEEZER A. E. *Thermometric Titrimetry*. London: Chapman and Hall LTD, 1968: 207 p.
- [3] STAHL, J. W. "Nomenclature of Thermometric and Enthalpimetric Methods in Chemical Analysis". *Pure & App. Chem.*, **66** (12), 2487-2492, December 1994.
- [4] GREENHOW, E. J. "Catalytic Thermometric Titrimetry". *Chem. Rev.*, **77** (6), 835-854, December 1977.
- [5] GAÁL, F. F. "Catalytic Titrations - Plenary Lecture". *Analyst*, **112** (6), 739-751, June 1987.
- [6] VAUGHAN, G. A. and SWITHEBANK, J. J. "Acetone as Solvent in the Enthalpimetric Titration of Acidic Substances". *Analyst*, **90** (1075), 594-599, October 1965.
- [7] GREENHOW, E. J. and SPENCER, L. E. "Acetaldehyde as an End-point Indicator in the Catalytic Thermometric Titration of Weak Acids". *Talanta*, **24** (3), 201-204, March 1977.
- [8] GAÁL, F. F., AVRAMOVIĆ, B. Dj. and VAJGAND, V. J. "Application of the Aldehyde Reactions for the Endpoint Detection in the Catalytic Thermometric Titration of Acids". *Microchem. J.*, **27** (2), 231-239, June 1982.
- [9] GREENHOW, E. J. "Cyclohexanone and Propiophenone as End-point Indicators in the Thermometric Titration of Acidic Substances". *Chem. & Ind.*, (11) Saturday 1, 456-457, June 1974.
- [10] VAJGAND, V. J. and GAÁL, F. F. "Determination of Tertiary Amines and Salts of Organic Acids in Acetic Acid by Catalytic Thermometric Titration". *Talanta*, **14** (3), 345-351, March 1967.
- [11] GREENHOW, E. J. "Cationic Polymerisation as a means of End-point Indication in the Thermometric Titration of Organic Bases". *Chem. & Ind.*, (11) Saturday 3, 466, June 1972.

- [12] GREENHOW, E. J. and SPENCER, L. E. "Ionic Polymerisation as a Means of End-point Indication in Non-aqueous Thermometric Titrimetry - Part I. The Determination of Organic Bases". *Analyst*, 98 (1163), 81-89, February 1973.
- [13] GREENHOW, E. J. and SPENCER, L. E. "Ionic Polymerisation as a Means of End-point Indication in Non-aqueous Thermometric Titrimetry - Part II. The Determination of Organic Acids". *Analyst*, 98 (1163), 90-97, February 1973.
- [14] GREENHOW, E. J. and SPENCER, L. E. "Ionic Polymerisation as a Means of End-point Indication in Non-aqueous Thermometric Titrimetry - Part III. The Determination of Alkaloids and Alkaloidal Salts". *Analyst*, 98 (1163), 98-102, February 1973.
- [15] GREENHOW, E. J. and SPENCER, L. E. "Ionic Polymerisation as a Means of End-point Indication in Non-aqueous Thermometric Titrimetry - Part IV. The Determination of Catecholamines". *Analyst*, 98 (1168), 485-492, July 1973.
- [16] GREENHOW, E. J. and SPENCER, L. E. "Ionic Polymerisation as a Means of End-point Indication in Non-aqueous Thermometric Titrimetry - Part V. The Iodimetric Determination of Organic Bases, Hydrazine Derivatives and Water". *Analyst*, 99 (1175), 82-92, February 1974.
- [17] GREENHOW, E. J. and LOO, L. H. "Ionic Polymerisation as a Means of End-point Indication in Non-aqueous Thermometric Titrimetry - Part VI. The Determination of Thiols". *Analyst*, 99 (1179), 360-366, June 1974.
- [18] GREENHOW, E. J. and SPENCER, L. E. "Ionic Polymerisation as a Means of End-point Indication in Non-aqueous Thermometric Titrimetry - Part VII. The Determination of O-Alkyl Dithiocarbonates and Metal Iodides". *Analyst*, 100 (1195), 747-754, October 1975.
- [19] GREENHOW, E. J. and SHAFI, A. A. "Ionic Polymerisation as a Means of End-point Indication in Non-aqueous Thermometric Titrimetry - Part VIII. Solvent Effects in the Determination of Polyfunctional Carboxylic Acids and Phenols". *Analyst*, 101 (1203), 421-432, June 1976.
- [20] GREENHOW, E. J. and SPENCER, L. E. "Ionic Polymerisation as a Means of End-point Indication in Non-aqueous Thermometric Titrimetry - Part IX. Determination of Dithiocarbamates and Phosphorodithioates". *Analyst*, 101 (1207), 777-785, October 1976.
- [21] GREENHOW, E. J. and DAJER DE TORRIJOS, L. A. "Ionic Polymerisation as a Means of End-point Indication in Non-aqueous Thermometric Titrimetry - Part X. Acrylonitrile Indicator Reactions in the Determination of Acids". *Analyst*, 104 (1242), 801-811, September 1979.
- [22] GREENHOW, E. J. and JEYARAJ, G. L. "Ionic Polymerisation as a Means of End-point Indication in Non-aqueous Thermometric Titrimetry - Part XI. The Reaction Mechanism of Iodimetric End-point Indication and an Evaluation of Copolymerisation Indicator Reaction". *Analyst*, 108 (1289), 991-996, August 1983.
- [23] GREENHOW, E. J. and KASHANIPOUR, M. "Ionic Polymerisation as a Means of End-point Indication in Non-aqueous Thermometric Titrimetry - Part XII. Acetals and Cyclic Ethers as End-point Indicators in the Titration of Organic Bases". *Analyst*, 110 (10), 1209-1213, October 1985.
- [24] GODINHO, O. E. S., GRASSI, M. T., RAIMUNDO Jr, I. M., ALEIXO, L. M. and DE OLIVEIRA NETO, G. "Use of Cumene Hydroperoxide as an End-point Indicator in the Titration Bases by Catalytic Thermometric Titrimetry". *Analyst*, 115 (6), 761-763, June 1990.
- [25] WEISZ, H. KISS, T. and KLOCKOW, D. "Maßanalyse und Katalyse - IV. Fällungsmaßanalytische Bestimmungen mit Kaliumjodid bei Thermometrischer Endpunktsindikation". *Z. Anal. Chem.*, Band 247, 248-252, 1969.

- [26] WEISZ, H. and KISS, T. "Maßanalyse und Katalyse - V. Chelatometrische Titrationen mit Thermometrischer Endpunktsindikation". *Z. Anal. Chem.*, **Band 249**, 302-303, 1970.
- [27] WEISZ, H. and PANTEL, S. "Some Newer Examples of the Application of Catalyzed Indicator Reactions in Titrimetric Analysis". *Anal. Chim. Acta*, **62**, 361-367, 1972.
- [28] WEISZ, H. and PANTEL, S. "Neuere Beispiele zur Kombination von Maßanalyse und Katalyse". *Z. Anal. Chem.*, **Band 264**, 389-392, 1973.
- [29] STANDARDISATION OF TAR PRODUCTS TESTS COMMITTEE. *Standard Methods of Testing Tar and its Products*. 6th ed., Yorkshire: Gommersal, 1967: 454.
- [30] VAUGHAN, G. A. and SWITHENBANK, J. J. "The Determination of Phenolic Hydroxyl Groups in Coal by Thermometric Titration". *Analyst*, **95** (1135), 890-893, October 1970.
- [31] VAUGHAN, G. A. *British Wood Preserving Association*. Cambridge Meeting, 1967: 16.
- [32] BRITISH STANDARDS INSTITUTION. *Specification for Preservative in Textile Treatments*. London: BS 2087, 1971: 38.
- [33] BARK, L. S. and LADIPO, O. "Catalymetric - Thermometric Titration of some Derivatives of Barbituric Acid". *Analyst*, **101** (1200), 203-208, March 1976.
- [34] GREENHOW, E. J. "Acrylonitrile as an End-point Indicator in the Thermometric Titration of Weak Acids". *Chem. & Ind.*, (10) Saturday 20, 422, May 1972.
- [35] GREENHOW, E. J. and SPENCER, L. E. "Determination of Sulfonamides of Pharmaceutical Importance by Catalytic Thermometric Titration". *Anal. Chem.*, **47** (8), 1384-1388, July 1975.
- [36] GREENHOW, E. J. and SHAFI, A. A. "The Determination of Polyfunctional Carboxylic Acids and Phenols, Including Vegetable Tannins, by Catalytic Thermometric Titrimetry". *Proc. Anal. Div. Chem. Soc.*, **12** (11), 286-288, November 1975.
- [37] GREENHOW, E. J., HARGITT, R. and SHAFI, A. A. "The Analysis of Phenol-, Resorcinol- and Phenol/Resorcinol-Formaldehyde Resins by Catalytic Thermometric Titrimetry - Part I. Novolacs". *Angew. Makromol. Chem.*, **48** (701), 55-65, 1975.
- [38] GREENHOW, E. J., and SHAFI, A. A. "The Analysis of Phenol-, Resorcinol- and Phenol/Resorcinol-Formaldehyde Resins by Catalytic Thermometric Titrimetry - Part II. Resoles". *Angew. Makromol. Chem.*, **53** (793), 187-196, 1976.
- [39] GREENHOW, E. J., and SHAFI, A. A. "The Determination of Weak Acids in Aqueous Solution by Catalytic Thermometric Titrimetry". *Talanta*, **23** (1), 73-76, January 1976.
- [40] GODINHO, O. E. S., RAIMUNDO Jr, I. M., ALEIXO, L. M. and DE OLIVEIRA NETO, G. "Titration of Proteins in Dimethyl Sulphoxide-Water Mixtures". *Analyst*, **116** (11), 1181-1183, November 1991.
- [41] GAÁL, F. F. and AVRAMOVIĆ, B. Dj. "Determination of Total Free Acid in Formaldehyde by Coulometric Catalytic Thermometric Titration". *J. Thermal Anal.*, **26** (2), 285-289, March/April 1983.
- [42] VAJGAND, V. J., GAÁL, F. F. and BRUSIN, S. S. "Catalytic Thermometric Titrations in Non-aqueous Solvents by Coulometrically Generated Titrant". *Talanta*, **17** (5), 415-421, May 1970.
- [43] VAJGAND, V. J., KISS, T. A. GAÁL, F. F. and ZSIGRAI, I. J., "Determination of Organic Bases in non-aqueous Solvents by Catalytic Thermometric Titration". *Talanta*, **15** (7), 699-704, July 1968.

- [44] GREENHOW, E. J. and VIÑAS, P. "A Comparison of Cationic Polymerization and Esterification for End-point Detection in the Catalytic Thermometric Titration of Organic Bases". *Talanta*, **31** (8), 611-614, August 1984.
- [45] GREENHOW, E. J. "Acetylation as a Means of End-point Indication in the Catalytic Thermometric Titration of Bases". *Analyst*, **102** (1217), 584-590, August 1977.
- [46] GREENHOW, E. J. "Thermometric Iodimetry in Non-aqueous Solution". *Chem. & Ind.*, (14) Saturday **21**, 697-698, July 1973.
- [47] BURTON, K. C. and IRVING, H. M. N. H. "The Determination of Microgram Quantities of Mercury (II) and Silver (I) by Thermometric Titration". *Anal. Chim. Acta*, **52**, (3), 441-446, December 1970.
- [48] KISS, T. "Maßanalyse und Katalyse - VII. Thermometrische Endpunktsindikation bei Substitutionstitrationen und Titrationen in nichtwäßrigem Medium (DMSO)". *Z. Anal. Chem.*, Band **252**, 12-13, 1970.
- [49] GREENHOW, E. J. and KASHANIPOUR, M. "Determination of Metal Salts in the Presence of Mineral Acids by a Combination of Turbidimetric and Catalytic Thermometric Titrimetry". *Analyst*, **109** (7), 931-935, July 1984.
- [50] KISS, T. F. A. "Catalytic Thermometric Titrations". *Talanta*, **30** (10), 771-775, October 1983.
- [51] JEYARAJ, G. L. and GREENHOW, E. J. "Applications of Non-aqueous Catalytic Thermometric Iodimetry". *Anal. Proc.*, **19** (6), 326-328, June 1982.
- [52] GODINHO, O. E. S., NAKATANI, H. S., RAIMUNDO, I. M., ALEIXO, L. M. and DE OLIVEIRA NETO, G. "Thermodynamic and Kinetic Implications Involved in the Titration of Polyfunctional Acids by Catalytic Thermometric Titrimetry". *Analyst*, **116** (9), 947-949, September 1991.
- [53] GODINHO, O. E. S. and GREENHOW, E. J. "Use of Catalytic Thermometric Titrimetry to Investigate the Interaction of Dipolar Aprotic Solvents with Water". *Anal. Chem.*, **57** (8), 1725-1728, July 1985.
- [54] MARRERO-ARDILA, D. and GREENHOW, E. J. "The Use of Catalytic Thermometric Titrimetry in an Investigation of the Mechanism and Applications of Condensation and Rearrangement Reactions of Mono- and Difunctional Carbonyl Compounds". *Anal. Proc.*, **20** (3), 130-132, March 1983.
- [55] HANSEN, L. D., IZATT, R. M. and CHRISTENSEN, J. J. Applications of Thermometric Titrimetry to Analytical Chemistry. In: TREATISE ON TITRIMETRY. New York: JORDAN, J., 1974. 2 v., v. 2: New Developments in Titrimetry, 1-89.
- [56] GRIME, J. K. Analytical Solution Calorimetry. In: CHEMICAL ANALYSIS - A SERIES OF MONOGRAPHS ON ANALYTICAL CHEMISTRY AND ITS APPLICATIONS. New York: J. Wiley & Sons, 1985. v. 79, 401 p.
- [57] PÉREZ-BENDITO, D. and SILVA, M. Kinetic Methods in Analytical Chemistry. Chichester: Ellis Horwood Limited, 1988: 330 p.
- [58] MOTTOLA, H. A. and MARK Jr, H. B. "Kinetic Determinations and some Kinetic Aspects of Analytical Chemistry". *Anal. Chem.*, **52** (5), 31R-40R, April 1980.
- [59] MOTTOLA, H. A. and MARK Jr, H. B. "Kinetic Determinations and some Kinetic Aspects of Analytical Chemistry". *Anal. Chem.*, **54** (5), 62R-83R, April 1982.
- [60] MOTTOLA, H. A. and MARK Jr, H. B. "Kinetic Determinations and some Kinetic Aspects of Analytical Chemistry". *Anal. Chem.*, **56** (5), 96R-112R, April 1984.

- [61] MOTTOLA, H. A. and MARK Jr, H. B. "Kinetic Determinations and some Kinetic Aspects of Analytical Chemistry". *Anal. Chem.*, **58** (5), 264R-279R, April 1986.
- [62] MOTTOLA, H. A., PÉREZ-BENDITO, D. and MARK Jr, H. B. "Kinetic Determinations and some Kinetic Aspects of Analytical Chemistry". *Anal. Chem.*, **60** (12), 181R-200R, June 1988.
- [63] MOTTOLA, H. A., PÉREZ-BENDITO, D. and MARK Jr, H. B. "Kinetic Determinations and some Kinetic Aspects of Analytical Chemistry". *Anal. Chem.*, **62** (12), 441R-461R, June 1990.
- [64] MOTTOLA, H. A. and PÉREZ-BENDITO, D. "Kinetic Determinations and some Kinetic Aspects of Analytical Chemistry". *Anal. Chem.*, **64** (12), 407R-428R, June 1992.
- [65] MOTTOLA, H. A. and PÉREZ-BENDITO, D. "Kinetic Determinations and some Kinetic Aspects of Analytical Chemistry". *Anal. Chem.*, **66** (12), 131R-162R, June 1994.
- [66] PASQUINI, C. and DE OLIVEIRA, W. A. "Comparison of Merging Zones, Injection of Reagent and Single-Line Manifolds for Enthalpimetric Flow Injection Analysis". *Anal. Chim. Acta*, **156** (1), 307-312, January 1984.
- [67] PASQUINI, C. and DE OLIVEIRA, W. A. "Determination of Iron in Iron Ores using Enthalpimetric Flow Injection Analysis". *Analyst*, **111** (7), 857-858, July 1986.
- [68] WANG, J. and TAHA, Z. "Batch Injection Analysis with Thermistor Sensing Devices". *Anal. Lett.*, **24** (8), 1389-1400, August 1991.
- [69] BUTLEROW, A. "Ueber einige Derivate des Iodmethylen". *Ann.Chem. (Justus Liebigs)*, **Band 111**, 242-252, 1859.
- [70] FOURCROY and VAUQUELIN. "Sur l'éther préparé à la manière du Citoyen Dabir". *Ann.Chim.(Paris)*, **35**, 1^a série, 318, 1800.
- [71] HOFMANN, A. W. "Zur Kenntniss des Methylaldehyds". *Ann.Chem. (Justus Liebigs)*, **Band 145**, 357-361, 1868.
- [72] WALKER, J. "Early History of Acetaldehyde and Formaldehyde - A Chapter in the History of Organic Chemistry". *J. Chem. Educ.*, **10** (8), 546-551, September 1933.
- [73] ALLINGER, N. L., CAVA, M. P., DE JONGH, D. C., JOHNSON, C. R., LEBEL, N. A. e STEVENS, C. L. *Química Orgânica*. 2^a edição. Rio de Janeiro: Guanabara Dois S. A., 1978: 428, 871.
- [74] SEYMOUR, R. B. and KAUFFMAN, G. B. "Products of Chemistry - Formaldehyde: A Simple Compound with Many Uses". *J. Chem. Educ.*, **69** (6), 457-458, June 1992.
- [75] TOLLENS, B. und MAYER, F. "Ueber die Bestimmung der Moleculargrösse des Paraformaldehydes mittelst Raoult's Gefriermethode". *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **Jahrg 21** (2), 3503-3507, 1888.
- [76] ESCHWEILER, W. und GROFSMANN, G. "Studien über Formaldehyd". *Ann.Chem. (Justus Liebigs)*, **Band 258**, 95-110, 1890.
- [77] DELÉPINE, M. M. "Amines et Amides Dérivés des Aldéhydes - Chapitre II. Aldéhyde Formique". *Ann.Chim. et de Phys. (Paris)*, **15**, 7^a série, 530-574, Décembre 1898.
- [78] AUERBACH, F. und BARSHALL, H. "Formaldehyde in wässriger Lösung". *Arb. Kaiserl. Gesund.*, **Band 3**, (22), 1081, 1905.

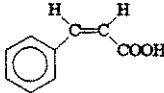
- [79] WALKER, F. "The State of Formaldehyde in Aqueous Solutions". *J. Phys. Chem.*, **35** (4), 1104-1113, April 1931.
- [80] SCHOU, S. A. "Structure et Activation des Molécules des Aldéhydes Aliphatiques - III. Spectres d'Absorption des Solutions - I. Aldéhyde Formique". *J. Chim. Phys. (Paris)*, **26**, 69-76, 1929.
- [81] NOLLER, C. R. *Química de Los Compuestos Organicos*. II edición. Buenos Aires: editorial Médico-Quirúrgica, 1968: 298, 315.
- [82] GILMAN, H. *Organic Chemistry - An Advanced Treatise*. Second edition, New York: John Wiley & Sons, Inc., 1969. 2 v., 1 v.: 767-768.
- [83] WALKER, F. "Some Properties of Anhydrous Formaldehyde". *J. Am. Chem. Soc.*, **55** (7), 2821-2826, July 1933.
- [84] MORRISON, R. T. and BOYD, R. N. *Organic Chemistry*. Fifth edition, Boston: Allyn and Bacon, Inc., 1987: 1257.
- [85] MORRISON, R. T. and BOYD, R. N. *Organic Chemistry - Study Guide to Accompany*. Fifth edition, Boston: Allyn and Bacon, Inc., 1987: 659.
- [86] WALKER, J. F. "Distillation of Formaldehyde Solutions". *Ind. Eng. Chem.*, **32** (7), 1016-1018, July 1940.
- [87] TOLLENS, B. "Ueber Formaldehyd oder Oxymethylen". *Ber. Dtsch. Chem. Ges., Jahrg 15* (2), b. 1629-1634, 1882.
- [88] PRATESI, L. "Sull' ossimetilene". *Gazz. Chim. Ital.*, **14**, fascicolo III e IV, 139-141, Giugno 1884.
- [89] STAUDINGER, H. und LÜTHY, M. "Hochpolymere Verbindungen. 4. Mitteilung - Über tri- und tetra-oxymethylen". *Helv. Chim. Acta*, (8), 65-67, 1925.
- [90] WALKER, F. "Formaldehyde and Its Polymers". *Ind. Eng. Chem.*, **23** (11), 1220-1222, November 1931.
- [91] SEIDELL, A. "Studies upon Formaldehyde. II. The Solid Polymers of Formaldehyde. AUERBACH, F. and BARSCHALL, H. *Arb. Kais. Gesundheitsamt*, **27**, 183-230". *Chem. Abst.*, **2**, 1125-1127, 1908.
- [92] KIRK-OTHMER. *Encyclopedia of Chemical Technology*. Third edition. New York: John Wiley & Sons, 1980. 24 v. and supplement, v. 11: 231-250.
- [93] WALKER, J. F. and CARLISLE, P. J. "Trioxane". *Chem. Eng. News*, **21** (15), 1250-1251, August 1943.
- [94] WALKER, J. F. *Formaldehyde*. 3rd edition. New York: Robert E. Kriegen Publishing Company, INC, 1975: 701 p.
- [95] LENGA, R. L. *The Sigma Aldrich Library of Chemical Safety Data*. edition II. Milwaukee: Sigma Aldrich Corporation 1988. 2 v., v. 1: 1733, v. 2: 2681.

Parte Experimental

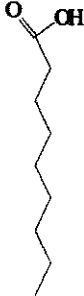
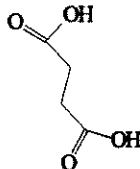
Reagentes

Todos os reagentes utilizados neste trabalho foram de grau analítico ou de Laboratório, sem prévia purificação. Uma relação destes reagentes, está apresentada na Tabela 1.

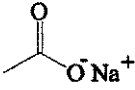
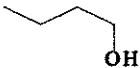
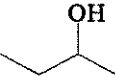
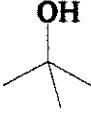
Tabela 1: Relação dos reagentes utilizados nesta pesquisa.

Substância	Fórmula	Massa Molecular, g mol ⁻¹	Grau de Pureza, % (observações)	Procedência
Ácido Benzóico		122,12	99	Fisher Scientific (Lot 786848)
Ácido Cinâmico		148,16	99	Carlo Erba
Ácido Clorídrico	HCl	36,45	37 (densidade, 1,185)	Grupo Química
Ácido Bórico	H ₃ BO ₃	61,83	99,8	Merck (Art 165)

continuação da Tabela 1:

Substância	Fórmula	Massa Molecular, g mol ⁻¹	Grau de Pureza, % (observações)	Procedência
Ácido <i>orto</i> -Fosfórico	H ₃ PO ₄	98	85 (densidade, 1,71)	Merck
Ácido Nonanóico		158,23	99 - 100,5	Laboratory BDH Reagent (The British Drug Houses LTD)
Ácido Succínico		118,09	P.A.	RPE - Carlo Erba
Ácido Sulfúrico	H ₂ SO ₄	98,08	95 - 97 (densidade, 1,84)	Merck (Art 731)
Amido			P.A.	Reagen - Quimibrás Ind. Químicas Limitada (Lote 73183)
Bicarbonato de Sódio	NaHCO ₃	84,01	P.A.	Merck (Art 6329)

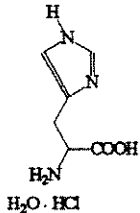
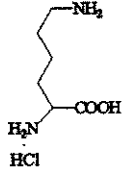
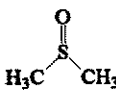
continuação da Tabela 1:

Substância	Fórmula	Massa Molecular, g mol ⁻¹	Grau de Pureza, % (observações)	Procedência
Acetato de Sódio Anidro		82,035	99	Carlo Erba
Azoteto de Sódio	NaN ₃	65,01	99	Merck
Benzoato de Sódio		144,11	P.A.	Fisher Scientific Company (S-229 Lot 713021)
1-Butanol		74,12	99	Merck (Art 988)
2-Butanol		74,12	99	Merck (Art 9630)
2-metil Propanol-2 (<i>tert</i> -Butanol)		74,12	99,5	Merck (Art 9629)

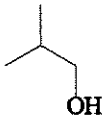
continuação da Tabela 1:

Substância	Fórmula	Massa Molecular, g mol ⁻¹	Grau de Pureza, % (observações)	Procedência
Carbonato de Sódio	Na ₂ CO ₃	286,14	99,5	Carlo Erba (Cod 47912)
Cetremide (Aquil trimetil amônio brometo, contendo pequenas quantidades de homólogos C ₁₂ e C ₁₆)	C ₁₄ H ₂₉ N(CH ₃) ₃ Br	~336,4	P.A.	Vetec
Cloreto de Alumínio Anidro	AlCl ₃	133,34	P.A.	Riedel
Cloreto de Amônia	NH ₄ Cl	53,5	P.A.	Ecibra
Cloreto de Bário	BaCl ₂ ·H ₂ O	244,28	99	RPE - Carlo Erba
Cloreto de Estrôncio	SrCl ₂ ·6H ₂ O	266,62	99	RPE - Carlo Erba (COD 48545)
Cloreto de Guanidina	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N} \quad \text{NH}_2 \cdot \text{HCl} \\ \quad \quad \quad \parallel \\ \quad \quad \quad \text{NH} \end{array}$	95,53	Ultra Pura	Schwarz-Mann (Lot LB51851)
Cloridrato de L-Arginina	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \cdot \text{HCl} \\ \\ \text{HOOC} - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{N} - \text{H} \\ \\ \text{H} - \text{N} - \text{C} = \text{NH}_2 \\ \\ \text{HN} \end{array}$	210,67	99	Fluka A. G.

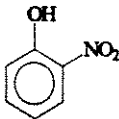
continuação da Tabela 1:

Substância	Fórmula	Massa Molecular, g mol ⁻¹	Grau de Pureza, % (observações)	Procedência
Cloridrato de L-Histidina		209,63	99	RPE - Caro Erba (Cod. 456952)
Cloridrato de L-Lisina		182,65	99	Fluka A. G.
Cloreto de Magnésio	MgCl ₂ · 6H ₂ O	203,3	P.A.	Ecibra
Cloreto de Mercúrio II	HgCl ₂	271,5	99,5	Merck (Art 4425)
N,N Dimetil Formamida (DMFA)	HCON(CH ₃) ₂	73,095	99,5	RS - Carlo Erba
Dimetil Sulfóxido (DMSO)		78,13	Espectroscopia	Merck (Lot 2950)
Etanol	H ₃ C-CH ₂ -OH	46,07	95	Merck (Art 21500)
Etileno diamino tetracético sal dissódico	EDTANa ₂ · H ₂ O	372,25	99	Qeel Indústrias Químicas
Formalina	H ₂ C(OH) ₂	30,03	37 (estabilizado com 7 % de metanol)	Merck (Art 21569)

continuação da Tabela 1:

Substância	Fórmula	Massa Molecular, g mol ⁻¹	Grau de Pureza, % (observações)	Procedência
Formalina	H ₂ C(OH) ₂	30,03	37 (estabilizado com 10 % de metanol)	Merck (Art 4003)
2-metil Propanol-1 (Isobutanol)		74,12	P.A.	Fisher Scientific Company (Lot 794371)
2-Propanol (Isopropanol)		60,1	99,5	Merck (Art 21504)
Fosfato de potássio monobásico	KH ₂ PO ₄	136,09	99,9	Quimis-Mallinckrodt
Fosfato de sódio dibásico	Na ₂ HPO ₄ ·2H ₂ O	177,99	99,5	Vetec
Hidróxido de Amônia	NH ₄ OH	35	28 (densidade, 0,91)	Vetec
Hidrogenoftalato de Potássio	HO ₂ CC ₆ H ₄ CO ₂ K	204,23	99,8	Merck (Art 4874)
Hidróxido de Potássio	KOH	56,11	85	Merck (Art 5033)
Hidróxido de sódio	NaOH	40,0	99	Merck (Art 6498)
Iodeto de Potássio neutro	KI	166,0	99,5	Merck (Art 5043)
Iodo Ressublimado	I ₂	253,81	99,5	Merck (Art 21538)
Metanol	H ₃ C-OH	32,04	99 (densidade, 0,79)	Ecibra
Nitrato de Amônia	NH ₄ NO ₃	80,04	99	Reagen (Lot 880215)

continuação da Tabela 1:

Substância	Fórmula	Massa Molecular, g mol ⁻¹	Grau de Pureza, % (observações)	Procedência
Nitrato de Cálcio	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	236,15	98,5	Merck (Art 2121)
<i>o</i> -Nitrofenol		139,11	97	Merck (Art 806790)
Paraformaldeído	$\text{HO}(\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$		Comercial	Desconhecida
Sulfato de Cádmio	$3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	769,51	99	Merck (Art 2027)
Sulfato de Manganês	$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	169,01	P.A.	Quimis-Mallinckrodt
Sulfato de Zinco	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	287,54	99-103	Quimis-Mallinckrodt
Tiossulfato de Sódio	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	248,19	Titrisol	Merck (Art 9950)
Trióxido de Arsênio	As_2O_3	197,84	99	BDH Laboratory Chemicals Division (n° 27274)

Aparelhagem

A instrumentação utilizada nas titulações termométricas com ponto final detectado cataliticamente, está apresentada na Fig. 1. Ela é constituída, de um sistema injetor de titulante a vazão constante e um termistor conectado a uma ponte de Wheatstone, a qual foi acoplado num registrador ECB, modelo RB 101, para a aquisição dos dados.

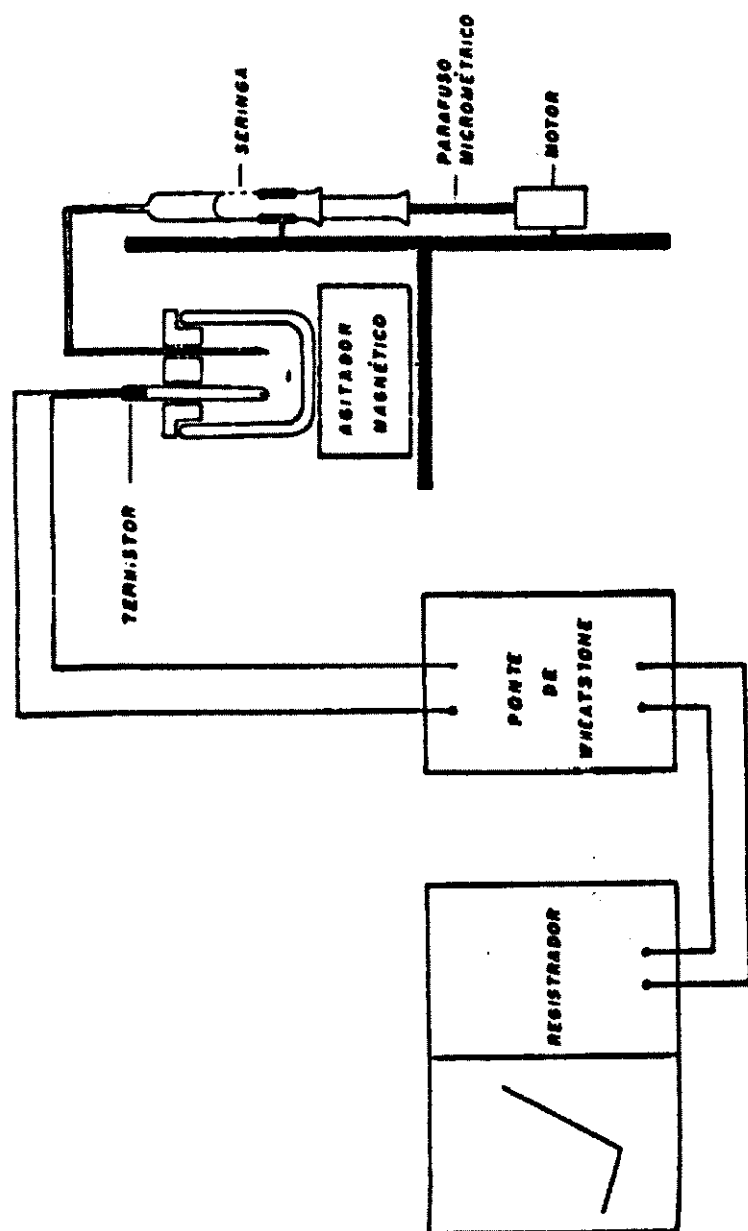


Fig. 1 Esquema da aparelhagem usada nas Titulações Termométricas com ponto final detectado cataliticamente.

Para detectar as variações de temperatura do meio reacional, empregou-se um termistor. Termistores são resistores que apresentam grande variação da resistência elétrica com as mudanças de temperatura^[1]. Estes sensores são fabricados com material cerâmico semicondutor, obtido de uma mistura de óxidos metálicos, tais como de manganês, níquel, cobalto, ferro, titânio, cobre, lítio, magnésio e cromo^[2]. Nem todas as combinações destes óxidos são estáveis, aquelas que melhor apresentam as propriedades características dos termistores são os óxidos de manganês-níquel e manganês-níquel-cobalto^[2]. As principais características dos termistores são^[1,3]:

■ Variação da resistência com a Temperatura

A equação mais usada para expressar o comportamento analítico dos termistores é:

$$R = R_0 e^{B\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)} \quad (1)$$

onde R é a resistência em ohms na temperatura (T) em Kelvin;

R_0 é a resistência numa temperatura padrão, em geral, 298,15 K (T_0);

B é uma constante do material, cujos valores estão na faixa de 3000 a 5000 K.

Contudo, a equação (1) é uma simplificação e só fornece bons resultados quando apenas uma pequena faixa de temperatura é considerada. A curva de resistência em função da temperatura pode ser ajustada com maior exatidão, usando a seguinte equação:

$$R = A e^{\left(\frac{B}{T} + C \ln T\right)} \quad (2)$$

onde A , B e C são parâmetros cujos valores são obtidos por meio do ajuste da curva dos dados experimentais.

■ Coefficiente de Temperatura (α)

Este coeficiente expressa a sensibilidade térmica do termistor, sendo definido como:

$$\alpha = \frac{1}{R} \frac{dR}{dT} \quad (3)$$

Aplicando a equação (2) para representar o comportamento do termistor, tem-se:

$$\alpha = - \frac{B - CT}{T^2} \quad (4)$$

Assim, a sensibilidade do termistor depende da temperatura, valores típicos se encontram na faixa de 3 a 5%.

O coeficiente de temperatura pode variar positivamente (PTC) ou negativamente (NTC) com a temperatura, isto é, um termistor PTC é aquele no qual a resistência aumenta com o aumento de temperatura, enquanto um termistor NTC a resistência diminui com o aumento de temperatura^[1]. A maior parte dos termistores usados em instrumentação são do tipo NTC, apesar dos PTC apresentarem potencialmente maior sensibilidade, seus coeficientes de temperatura variam irregularmente com a faixa de temperatura das medidas^[1].

■ Variação da Tensão com a Corrente elétrica

A tensão aplicada num termistor deve ser pequena, pois assim, a circulação de corrente será baixa, de modo que não haverá calor gerado devido ao efeito Joule. Nestas condições a lei de Ohm é seguida e a corrente é proporcional a tensão aplicada. Caso contrário, com o aumento da tensão aplicada, a corrente aumenta e o calor gerado faz com que a temperatura interna do termistor se torne maior do que a temperatura ambiente, o que prejudica nas medidas de temperatura. Em geral, recomenda-se que a tensão aplicada seja de no máximo 1,5 V para um termistor de 2 K Ω .

■ Estabilidade e Tempo de Resposta

A estabilidade do termistor é a capacidade dele reter as características especificadas depois de sujeito a determinadas condições ambientais ou testes elétricos^[3].

O tempo de resposta é definido como o tempo necessário para que o termistor registre 63% da variação de resistência provocada por uma brusca variação na temperatura. Ele varia com a natureza e a agitação do fluido no qual o termistor está imerso, aumentando a medida que a capacidade calorífica e a constante de dissipação aumentam. Os termistores termométricos possuem tempo de resposta rápido, da ordem de um segundo,

ou menor, quando imersos em água estacionária. Termistores com apreciável massa apresentam tempo de resposta longo, o que acarreta erros nas medidas cinéticas, termodinâmicas ou analíticas.

O termistor foi calibrado para ter-se uma idéia das variações de temperatura das reações estudadas, além de verificar a uniformidade na sensibilidade do registrador. Ele foi calibrado para as sensibilidades do registrador de 100, 50, 20 e 10 mV, pois foram as mais utilizadas durante a pesquisa. Esta calibração foi feita adicionando 1 mL de água quente a um béquer com 10 mL de água a temperatura ambiente, onde estavam imersos o termistor e um sensor de temperatura Radelkis OP 0003P, o qual estava conectado ao potenciômetro Radelkis OP 271 para as medidas de temperatura. As variações de temperatura foram avaliadas no potenciômetro até que no registrador a curva obtida apresenta-se estável. A Tabela 2 indica os dados obtidos.

Tabela 2: Dados obtidos na calibração do termistor.

Escala de 100 mV do registrador		
Varição de Altura no papel do Registrador (ΔA), cm	Varição de Temperatura (ΔT), °C	$\Delta T \div \Delta A$, °C cm ⁻¹
5,75	2,0	0,35
5,00	1,6	0,32
3,17	1,10	0,35
2,80	0,9	0,32
3,55	1,2	0,34
3,35	1,1	0,33
2,65	0,9	0,34
2,65	0,8	0,30
1,90	0,6	0,32
1,75	0,5	0,29
1,30	0,4	0,31
2,45	0,8	0,33
1 cm = 0,33 ± 0,02° °C		

continuação da Tabela 2:

Escala de 50 mV do registrador		
Varição de altura no papel do Registrador (ΔA), cm	Varição de Temperatura (ΔT), °C	$\Delta T \div \Delta A$, °C cm ⁻¹
4,85	0,9	0,19
4,70	0,8	0,17
4,15	0,7	0,17
3,35	0,6	0,18
4,05	0,7	0,17
3,60	0,6	0,17
3,30	0,6	0,18
2,75	0,4	0,15
2,30	0,4	0,17
2,00	0,3	0,15
1,80	0,3	0,17
1,60	0,3	0,19
		1 cm = 0,17 ± 0,01* °C
Escala de 20 mV do registrador		
6,80	0,5	0,07
6,45	0,5	0,08
5,35	0,3	0,06
4,65	0,4	0,09
4,00	0,3	0,08
3,35	0,2	0,06
5,20	0,3	0,06
4,90	0,4	0,08
4,20	0,3	0,07
		1 cm = 0,07 ± 0,01* °C

continuação da Tabela 2:

Escala de 10 mV do registrador		
Varição de altura no papel do Registrador (ΔA), cm	Varição de Temperatura (ΔT), °C	$\Delta T \div \Delta A$, °C cm ⁻¹
16,35	0,6	0,04
13,60	0,4	0,03
11,05	0,4	0,04
10,55	0,4	0,04
5,80	0,2	0,03
7,15	0,2	0,03
6,34	0,2	0,03
1 cm = 0,034 ± 0,005* °C		

* Estimativa do desvio padrão, calculado de acordo com o apêndice 1.

Nas medidas envolvendo titulações termométricas, as variações de temperaturas detectadas pelo termistor são avaliadas pelo desequilíbrio de uma ponte de Wheatstone. As figuras 2 e 3 mostram o arranjo da ponte de Wheatstone e uma representação esquemática do termistor utilizado neste trabalho, respectivamente.

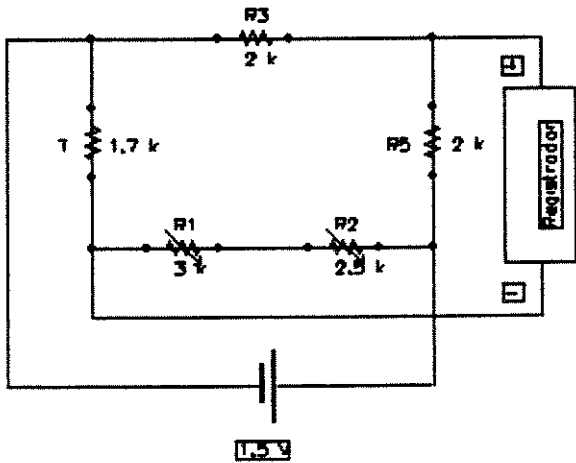


Fig. 2 Representação do circuito eletrônico, ponte de Wheatstone, utilizado para detecção no sistema termométrico. No caso, R são resistores e T é o termistor, onde o valor 1,7 k foi determinado na temperatura de 25 °C.

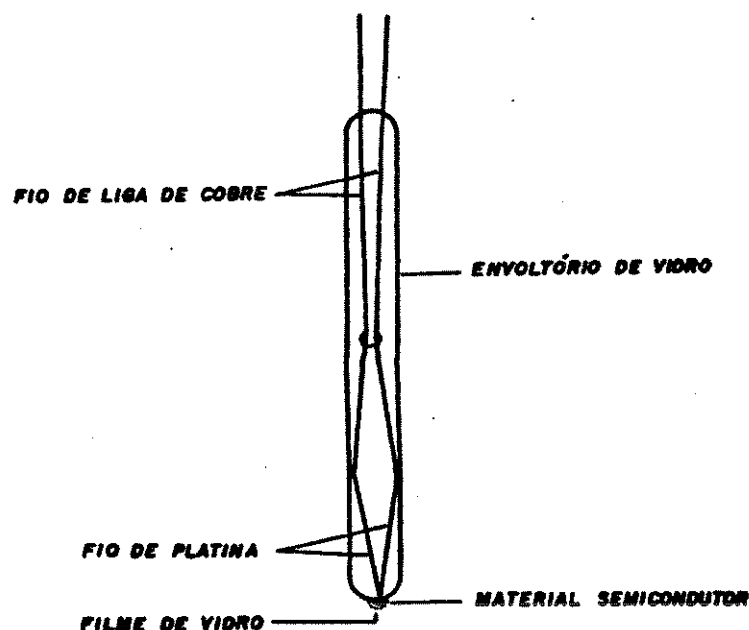


Fig. 3 Representação esquemática do termistor.

O sistema injetor consiste de um motor de 1 rpm e passo constante, ligado a um parafuso micrométrico, que serve para impulsionar uma seringa de capacidade igual 10 mL. Três diferentes seringas de vidro, da marca BD-Yale foram usadas neste trabalho. Elas foram calibradas para se conhecer a sua vazão e para verificar a uniformidade de seu êmbolo. A Tabela 3 mostra os dados referentes a esta calibração, a qual foi feita pela pesagem do volume de água escoada num determinado intervalo de tempo, na temperatura ambiente de 24 °C.

Tabela 3: Dados obtidos na calibração das seringas.

Seringa BD Yale J283				
Escala	Massa H ₂ O (g)	Volume H ₂ O* (mL)	Tempo de escoamento (s)	Vazão (mL min ⁻¹)
5 → 4	0,99465	0,99735	450	0,13289
4 → 3	0,99479	0,99749	450	0,13293
3 → 2	0,99405	0,99675	450	0,13285
2 → 1	0,99350	0,99619	450	0,13279
1 → 0	0,99512	0,99782	450	0,13297
Vazão Média = 0,13289 ± 0,00007** mL min ⁻¹				
Seringa BD Yale S466				
Escala	Massa H ₂ O (g)	Volume H ₂ O* (mL)	Tempo de escoamento (s)	Vazão (mL min ⁻¹)
5 → 4	0,99305	0,99574	465	0,12843
4 → 3	0,9882	0,99088	465	0,12784
3 → 2	0,99606	0,99876	465	0,12885
2 → 1	0,99933	1,00204	465	0,12925
1 → 0	0,9707	0,97333	465	0,12557
Vazão Média = 0,128 ± 0,001** mL min ⁻¹				
Seringa BD Yale J243				
Escala	Massa H ₂ O (g)	Volume H ₂ O* (mL)	Tempo de escoamento (s)	Vazão (mL min ⁻¹)
5 → 4	1,02376	1,02654	466	0,13217
4 → 3	1,00797	1,0107	458	0,13241
3 → 2	1,0037	1,00642	455	0,13271
2 → 1	0,99458	0,99728	452	0,13238
1 → 0	0,94089	0,94344	428	0,13226
Vazão Média = 0,1324 ± 0,0002** mL min ⁻¹				

* O volume foi determinado pela conversão da massa pela densidade a 24 °C, 0,997296 g mL⁻¹[6].

** Estimativa do desvio padrão, calculado de acordo com o apêndice 1.

Procedimento

Uma série de parâmetros foram investigados tanto com a Formalina como com o paraformaldeído. Uma breve descrição dos procedimentos utilizados nestes estudos serão descritos em seguida.

Preparação das Soluções

Soluções Estoques

As principais soluções estoques utilizadas no trabalho foram preparadas do seguinte modo:

- **Solução de Hidróxido de Sódio à 50%:** Dissolveram-se cerca de 50 g de lentilhas de hidróxido de sódio em 50 g de água destilada^[5].
- **Solução de Ácido Sulfúrico 1 mol L⁻¹:** Adicionaram-se cerca de 11 mL de ácido sulfúrico 98 % para um bécher de 100 mL de capacidade, contendo 89 mL de água destilada, resfriada com banho de gelo.
- **Solução Tampão pH 10^[5]:** Pesaram-se cerca de 33,75 g de cloreto de amônia em um béquer de 600 mL. Então, adicionaram-se 285 mL de hidróxido de amônia concentrado, diluindo a solução resultante à 500 mL com água destilada. O pH foi ajustado em 10 com auxílio de um eletrodo de vidro conectado num potenciômetro.
- **Solução de Tiossulfato de Sódio 0,100 e 0,010 mol L⁻¹:** Uma ampola de Titrisol-Merck, contendo 24,818 g de tiossulfato de sódio pentahidratado, foi transferida quantitativamente para um balão volumétrico de 1,0 L, onde foi adicionado 1 mL de clorofórmio. Esta solução foi avolumada com água destilada. A solução de tiossulfato 0,010 mol L⁻¹ foi preparada pela diluição da solução 0,100 mol L⁻¹.

- **Solução de Iodo 0,05 e 0,005 mol L⁻¹[5]:** Pesaram-se aproximadamente 4,44 g de iodo num béquer de 50 mL, onde o mesmo foi solubilizado com solução de iodeto de potássio a 5%. A solução resultante foi avolumada com solução de iodeto de potássio a 5% a 350 mL num cilindro graduado e armazenada em frasco escuro na geladeira. Esta solução foi padronizada com solução de tiosulfato de sódio 0,0100 mol L⁻¹ usando goma de amido como indicador. A solução 0,005 mol L⁻¹ foi preparada a partir da concentrada, pela diluição adequada.
- **Solução de Iodeto de Potássio a 5%:** Pesaram-se cerca de 5 gramas de iodeto de potássio e dissolveram-se a 100 mL com água destilada.
- **Solução de goma de amido[5]:** Foi feita uma pasta, misturando 0,2 g de goma de amido solúvel e 1 mg de iodeto de mercúrio (II) com cerca de 10 mL de água destilada. Esta pasta foi dissolvida em 100 mL de água destilada fervendo. Esta solução foi guardada na geladeira.
- **Solução de Hidróxido de potássio 0,1 mol L⁻¹ em isopropanol[6]:** Pesou-se cerca de 0,56 g de hidróxido de potássio e dissolveu-se em 95 mL de isopropanol. Esta solução foi padronizada contra ácido benzóico em meio de etanol, usando fenolftaleína como indicador.
- **Solução alcoólica de fenolftaleína a 1%:** Dissolveu-se 1 g de fenolftaleína em 99 g de etanol a 95%.
- **Solução Tampão pH 4,005[7]:** Pesou-se exatamente 1,0212 g de hidrogenoftalato de potássio e transferiu-se o mesmo para um balão volumétrico de 100,0 mL, avolumando-o com água destilada. Esta solução foi guardada em frasco plástico na geladeira para evitar a sua decomposição por fungos.
- **Solução Tampão pH 6,865[7]:** Pesaram-se exatamente 0,3402 g e 0,3549 g de fosfato diácido de potássio e fosfato ácido de sódio, respectivamente para um balão volumétrico de 100,0 mL. O mesmo foi avolumado com água destilada. Esta solução foi guardada em frasco plástico na geladeira para evitar a sua decomposição por fungos.

Soluções Titulantes

As soluções das substâncias usadas como titulantes nas T.T.C. foram preparadas da seguinte maneira:

Titulação Ácido-Base

Neste tipo de titulação foram utilizados solução de ácido clorídrico nas titulações das substâncias básicas e solução de hidróxido de sódio para as ácidas. Estas soluções foram preparadas assim:

- **Solução de Ácido Clorídrico 1 mol L⁻¹:** Em um béquer contendo cerca de 92 mL de água destilada, adicionou-se 8,4 mL de solução de ácido clorídrico 37 %. A solução resultante foi padronizada com solução padrão de hidróxido de sódio 1 mol L⁻¹, usando fenolftaleína como indicador.
- **Solução de Hidróxido de Sódio 1 mol L⁻¹:** Em um bécher contendo cerca de 92 mL de água destilada, previamente fervida, adicionou-se 8 mL de solução de hidróxido de sódio a 50 %^[5]. Depois de resfriada, a mesma foi padronizada com biftalato de potássio, seco a 110 °C, usando fenolftaleína como indicador^[5]. Esta solução foi guardada em frasco de polietileno provido de tubo de cal sodada, para evitar a contaminação da mesma pelo gás carbônico atmosférico.

Titulação de Precipitação

Para esta metodologia foi utilizado como titulante solução de carbonato de sódio 0,100 mol L⁻¹. Esta solução foi preparada da seguinte forma: Foi pesado em balança analítica exatamente 7,1535 g do sal sólido, carbonato de sódio, depois de seco a 300 °C^[5] por duas horas. Ele foi transferido quantitativamente para um balão volumétrico de 250,0 mL, onde o mesmo foi solubilizado e avolumado com água destilada.

Titulação Complexométrica

A solução de EDTA 0,100 mol L⁻¹, "totalmente neutralizado", foi usada nestas titulações. Ela foi preparada^[9] pela dissolução de 3,7225 g do sal dissódico, previamente seco em estufa por 2 horas à 80 °C, em 95 mL de água destilada. Então, o pH desta solução foi ajustado com solução de hidróxido de sódio a 10,7 (ponto onde praticamente todo o EDTA está neutro), com o auxílio de um eletrodo de vidro e um medidor de pH (OP 271), previamente calibrado com tampões pH 4,005 e pH 6,865. Então, a solução foi transferida quantitativamente para um balão volumétrico de 100,0 mL, onde o mesmo foi avolumado com água destilada. Esta solução foi guardada em frasco de polietileno, para evitar que se decomponha por complexar metais presentes no vidro.

Titulação Redox

O titulante empregado nesta metodologia foi uma solução alcalina de arsenito de sódio 0,100 mol L⁻¹ misturada com solução de hidróxido de sódio 0,300 mol L⁻¹. Ela foi preparada adicionando exatamente 20,10 mL de solução de hidróxido de sódio 1,990 mol L⁻¹ com o auxílio de uma bureta, em 0,9892 g de trióxido de arsênio, seco a 105-110 °C. A reação que ocorre é a seguinte^[9]:



Esta solução foi transferida quantitativamente para um balão volumétrico de 100,0 mL, e avolumada com água destilada.

Amostras

A maioria das amostras analisadas foram tituladas diretamente pela pesagem da

massa conveniente da substância sólida e dissolução em 10 mL do solvente adequado. No entanto, as amostras de ácido fosfórico e iodo foram previamente padronizadas por métodos convencionais^[5,7], já que estas substâncias não apresentavam um grau de pureza elevado. Assim, o ácido fosfórico foi padronizado por titulação potenciométrica usando solução aquosa de hidróxido de sódio $0,8961 \text{ mol L}^{-1}$ e o iodo com solução de tiosulfato de sódio $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ usando goma de amido como indicador.

Estudo do efeito da diluição da Formalina com água no sinal da curva de T.T.C.

Um estudo foi feito para verificar a influência da diluição da Formalina, com água, no sinal endotérmico da curva de T.T.C. obtida nas titulações da mesma com solução de base. Para isto foram feitas diluições da Formalina para as concentrações de 28, 19, 9 e 2%, com água destilada, de modo que o volume final a ser titulado fosse de 10 mL. Imediatamente após a diluição da Formalina, a mesma foi titulada com solução de hidróxido de sódio 1 mol L^{-1} .

Estudo da Influência de Álcoois no sinal da curva de T.T.C. da Formalina

Este estudo foi realizado para observar o comportamento da Formalina na presença de metanol, álcoois primários, secundários e terciários, pois em geral os álcoois são usados como estabilizantes da Formalina.

Com o metanol foi estudado a influência da sua concentração na Formalina. Soluções de Formalina em metanol, nas concentrações de 13, 12, 11, 10,5, 9, 8, 7 e 6,5 % foram preparadas por diluição do volume adequado de metanol puro em 5 mL de Formalina, de modo que o volume final a ser titulado fosse de 10 mL. Estas soluções foram tituladas imediatamente com solução de hidróxido de sódio 1 mol L^{-1} .

Também foi estudada a influência da estrutura espacial dos álcoois, butanol-1, 2-metil propanol-1 (isobutanol), butanol-2, e 2-metil propanol-2 (terc-butanol) no sinal da curva de T.T.C. da Formalina com solução de base. Nestes solventes, foram titulados 10 mL da solução diluída, 1 + 1, com solução de hidróxido de sódio 1 mol L^{-1} .

Estudo da Influência de outros estabilizantes, no sinal da curva de T.T.C. da Formalina

Foi estudado o efeito no sinal da curva de T.T.C., da presença de cloreto de guanidina na Formalina. Diferentes concentrações de cloreto de guanidina em 2,5 mL de Formalina foram preparadas, 4,5; 1,2 e 0,06 %. Um volume final de 10 mL destas soluções foram tituladas imediatamente com solução de hidróxido de sódio 1 mol L⁻¹.

Estudo da despolimerização da Formalina, usando Paraformaldeído como modelo

Um estudo utilizando o polímero sólido da Formalina, o paraformaldeído, foi realizado para verificar se o seu comportamento nas reações com bases era similar ao da Formalina diluída. Massas de 0,2 - 1,0 g de suspensão de paraformaldeído em 10 mL de água foram tituladas com solução de hidróxido de sódio 1 mol L⁻¹. Além disto, foram obtidos os espectros de Infravermelho (I.V.) do paraformaldeído em nujol, do mesmo após a adição de base e da solução de formaldeído a 37%, estabilizada com 10% de metanol. Os espectros foram obtidos num aparelho Perkin-Elmer, na faixa de 4000 - 500 cm⁻¹, usando cela de KBr.

Estudo do comportamento Cinético do sinal endotérmico, devido a dissociação dos polímeros

Apartir da solução de formaldeído a 37%, estabilizada com 10% de metanol, misturou-se uma alíquota de 100,0 mL da mesma com 100,0 mL de água destilada. Imediatamente após a diluição, foi marcado o tempo de início do processo cinético. Esta solução diluída foi termostatzada em um banho da marca Quimis, nas temperaturas de 10,0, 15,0, 20,0 e 25,0 °C. Em intervalos de 5 a 10 min, uma alíquota de 10,0 mL desta solução foi titulada com solução de hidróxido de sódio 1 mol L⁻¹, até que uma variação na temperatura do meio reacional fosse registrada. Através destas curvas de T.T.C. estimou-se a ordem de reação, as constantes cinéticas e o provável mecanismo para a reação de despolimerização da Formalina diluída.

Aplicações

Formalina como indicador termométrico

As titulações envolvendo o uso desta substância como indicador termométrico foram otimizadas por planejamento fatorial. Foram estudados fatores como tempo (t) e temperatura (T) em que a titulação é realizada e concentração de metanol presente na Formalina comercializada (C). Oito experimentos foram montados para determinar a melhor condição para se utilizar a Formalina. A Tabela 4 mostra as condições estudadas nestes experimentos, onde o fator de resposta foi a variação de temperatura obtida nas curvas de T.T.C. da adição de solução de hidróxido de sódio 1 mol L⁻¹ a Formalina diluída a 19% para cada condição estudada.

Tabela 4: Planejamento fatorial utilizado na determinação da melhor condição experimental para o uso da Formalina como indicador termométrico.

Nº do experimento	Ordem de aleatorização do experimento	t	T	C
1	6	-	-	-
2	7	+	-	-
3	4	-	+	-
4	5	+	+	-
5	8	-	-	+
6	1	+	-	+
7	3	-	+	+
8	2	+	+	+

onde t foi (nível -: 5 min) e (nível +: 15 min);

T foi (nível -: 10,0 ± 0,1 °C) e (nível +: 25,0 ± 0,1 °C);

C foi (nível -: 7% H₃COH) e (nível +: 10% H₃COH).

Depois da melhor condição ser determinada, foram tituladas amostras de substâncias ácidas e básicas com a Formalina como indicador termométrico. Uma massa conveniente das amostras foram pesadas em balança analítica e dissolvidas em 5 mL de água destilada. Então, adicionou-se 5 mL de Formalina, e a solução resultante foi imediatamente titulada com o titulante adequado, em um béquer de parede dupla com tampa de teflon e sob agitação constante e vigorosa.

Paraformaldeído como indicador termométrico

Um estudo foi feito para determinar a quantidade ótima de paraformaldeído a ser utilizado como indicador termométrico. Massas de 0,2 a 1 g de paraformaldeído foram tituladas com solução aquosa de hidróxido de sódio 1 mol L^{-1} e foi determinado a quantidade de paraformaldeído, onde a relação sinal ruído fosse a maior possível, levando em consideração o custo do mesmo. Também foi verificado a influência de diversos solventes no sinal das T.T.C. do paraformaldeído. Os principais solventes estudados foram dimetilsulfóxido, dimetilformamida, metanol e cloreto de guanidina.

Nas aplicações do paraformaldeído como indicador, massas convenientes das amostras foram pesadas em balança analítica, e as mesmas foram dissolvidas em 10 mL do solvente adequado, isto é, água destilada nas titulações de substâncias ácidas solúveis, nas titulações complexométricas e redox; solução de cetremide $0,04\text{-}0,06 \text{ mol L}^{-1}$, nas titulações de substâncias ácidas pouco solúveis em água; e uma mistura de água-etanol, na proporção de 1 + 1, para as titulações de precipitação. Então, 0,35 ou 0,55 g de paraformaldeído, previamente pulverizado e peneirado (100 mesh), foi adicionado e a titulação foi realizada num béquer de parede dupla com tampa de teflon e sob agitação constante e vigorosa.

O paraformaldeído foi usado como indicador termométrico nas titulações de substâncias ácidas solúveis e pouco solúveis em água, nas titulações de sais de metais alcalino terrosos por precipitação, nas titulações de íons metálicos por complexometria e nas titulações de iodo por oxi-redução.

Localização do ponto final nas T.T.C. envolvendo a Formalina e o Paraformaldeído como indicadores termométricos

O ponto final nas T.T.C., usando a Formalina ou o paraformaldeído como indicadores termométricos, foi determinado na curva de titulação, como o ponto onde a tangente tomada na região correspondente ao abaixamento de temperatura, deixa o gráfico em seu valor mais alto.

Todas as distâncias obtidas no papel do registrador para as curvas de T.T.C. foram medidas com um paquímetro da marca Etalon - Rolle Switzerland, e convertidas em valores de volume, pela vazão adequada da seringa utilizada na titulação e em valores de temperatura pela relação com a sensibilidade do registrador.

Referências

- [1] DE OLIVEIRA, W. A. "O Uso de Termistores na Instrumentação Química". *Química Nova*, 1 (4), 5-9, Outubro 1978.
- [2] SAPOFF, M. "Thermistors for Biomedical Use". Thermometrics INC. (808 U.S. Highway # 1, Edison, New Jersey. 08817, USA, 201-287-2870). presented at the Fifth Symposium on Temperature, Washington, D.C., June 21-24, 1971. Sponsored by the National Bureau of Standards, American Institute of Physics, and Instruments Society of America, 400 Stanwix Street, Pittsburgh, P.A. 15222, Copyright 1972.
- [3] Thermometrics INC. (808 U.S. Highway # 1, Edison, New Jersey. 08817, USA, 201-287-2870). Bulletin TP-1.
- [4] OHLWEILER, O.A. *Química Analítica Quantitativa*. 3ª edição, Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., 1982. 2 v., v. 1: 273 p.
- [5] OHLWEILER, O.A. *Química Analítica Quantitativa*. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., 1974. 3 v., v. 2: 307-643 p.
- [6] NAKATANI, H. S. "Implicações Termodinâmicas e Cinéticas envolvidas na Titulação Termométrica Catalítica de Ácido Salicílico em Acetona". Tese de Mestrado: Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 1991. 74 p.
- [7] OHLWEILER, O.A. *Química Analítica Quantitativa*. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., 1974. 3 v., v. 3: 647-1040 p.
- [8] ROSSI, M. V. "Aspectos Teóricos e Experimentais do Uso do EDTA 'Tetranetralizado' como Titulante em Determinações Complexométricas". Tese de Doutorado: Instituto de Química, Universidade de São Paulo. São Paulo, 1992. 134 p.
- [9] ALEXÉIEV, V. N. *Análisis Cuantitativo*. Segunda reimpresión, Moscu: Editorial Mir, 1988. 419.

Resultados e Discussão

Como foi mencionado anteriormente, este trabalho surgiu do interesse em compreender o comportamento anômalo da Formalina quando usada como indicador termométrico na titulação de ácidos com bases. Em meio alcoólico era observado uma indicação exotérmica, enquanto que em solução aquosa o sinal era endotérmico.

Devido a composição complexa da Formalina as hipóteses mais prováveis para explicarem estes fenômenos calorimétricos eram:

- A reação que ocorre com aumento de temperatura deve ser a reação de Cannizzaro, já que esta é extremamente exotérmica^[1].
- A reação endotérmica pode ser ocasionada pela dissociação dos polímeros presentes na Formalina, a qual deve ser catalisada por base.

A fim de confirmar estas hipóteses, uma série de estudos foram realizados com a Formalina e seu polímero sólido, o paraformaldeído.

Além disto, procurou-se utilizar o fenômeno endotérmico na determinação do ponto final de T.T.C. ácido-base, de precipitação, complexométrica e redox.

Efeito da diluição da Formalina com água, no sinal da curva de T.T.C.

A Fig. 1 mostra a variação no sinal da T.T.C. quando é adicionada base, à várias concentrações de soluções aquosas de formaldeído. Foi observado um comportamento singular, onde o máximo de variação na temperatura do meio reacional ocorre para uma diluição da Formalina com água na proporção de 1 + 1, como mostra o gráfico da Fig. 2. Esta concentração foi utilizada para todos os estudos realizados com a Formalina.

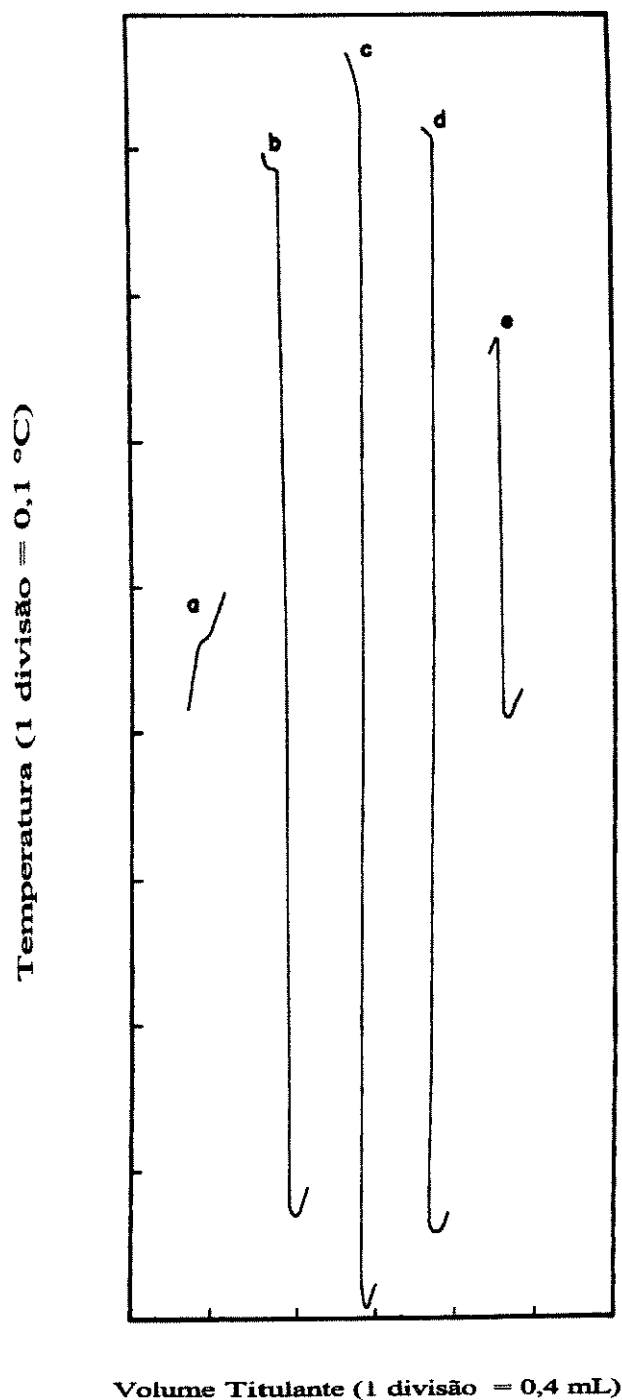


Fig. 1 Curvas de T.T.C. obtidas na adição de solução aquosa de hidróxido de sódio 1 mol L^{-1} à Formalina (pH 3,6). Volume de solução de formaldeído a 37%, estabilizada com 10 % de metanol (mL) : Volume de água (mL). a. 10 : 0; b. 7,5 : 2,5 (28% ou 3 + 1); c. 5 : 5 (19% ou 1 + 1); d. 2,5 : 7,5 (9% ou 1 + 3); e. 0,5 : 9,5 (2% ou 1 + 19). Todas são titulações "branco", realizadas imediatamente após a adição da Formalina.

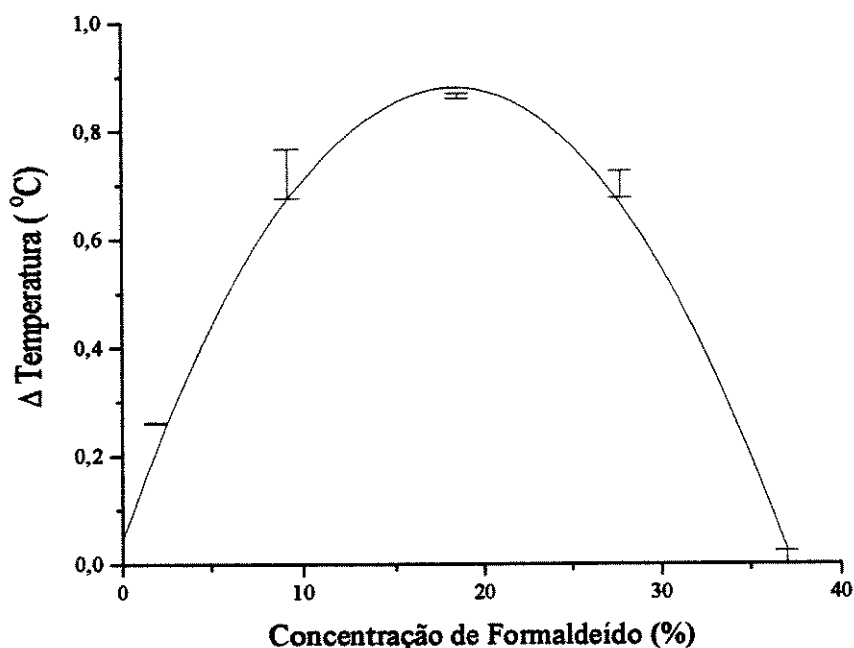


Fig. 2 Gráfico mostrando o comportamento do sinal apresentado nas curvas de T.T.C., obtidas na adição de solução aquosa de hidróxido de sódio, 1 mol L^{-1} , à diferentes concentrações de solução aquosa de formaldeído. Medidas realizadas em duplicata.

Influência da presença de Álcoois no sinal da curva de T.T.C. da Formalina

Álcoois reagem com aldeídos na presença de ácidos minerais produzindo acetais. Pode haver também a formação de hemiacetais, a qual é acelerada por catálise ácida ou básica, não sendo raro estabelecer um equilíbrio quando se dissolve o aldeído em álcool^[2].

As figuras 3 e 4 mostram a influência que a quantidade de metanol e a estrutura espacial dos álcoois causam nas curvas de T.T.C. obtidas na adição de base à Formalina, respectivamente.

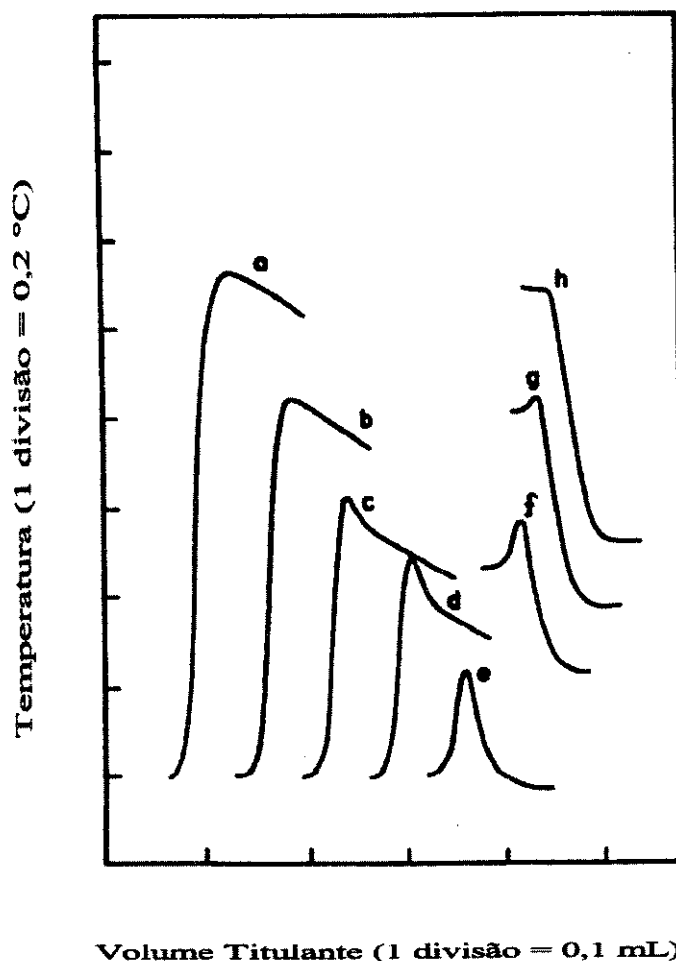


Fig. 3 Influência da quantidade de metanol nas curvas de T.T.C. obtidas na adição de solução de hidróxido de sódio 1 mol L^{-1} a Formalina diluída 1 + 1. Volume de metanol (mL) : Volume de água (mL) : Volume de solução de formaldeído à 37%, estabilizada com 10% de metanol (mL). a. 1,0 : 4,0 : 5,0; b. 0,9 : 4,1 : 5,0; c. 0,8 : 4,2 : 5,0; d. 0,7 : 4,3 : 5,0; e. 0,5 : 4,5 : 5,0; f. 0,4 : 4,6 : 5,0; g. 0,3 : 4,7 : 5,0; h. 0,2 : 4,8 : 5,0. Todas são titulações "branco" realizadas imediatamente após a adição da Formalina.

Pelo que se observa na Fig. 3, devem estar ocorrendo duas reações simultaneamente ou em sequência. Já na Fig. 4, nota-se que a estrutura espacial do álcool também influencia na reação. Na presença de álcoois primários e secundários ocorre o mesmo fenômeno exotérmico descrito por Gaál^[3], enquanto que em álcool terciário ocorre o efeito térmico inverso.

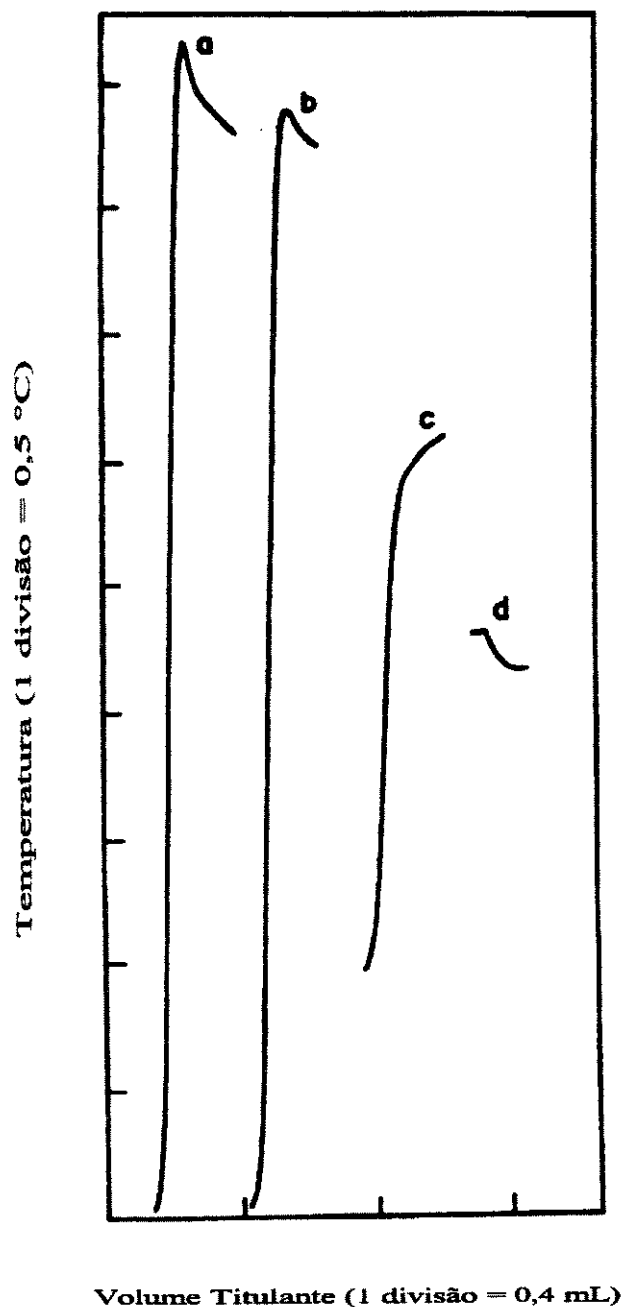
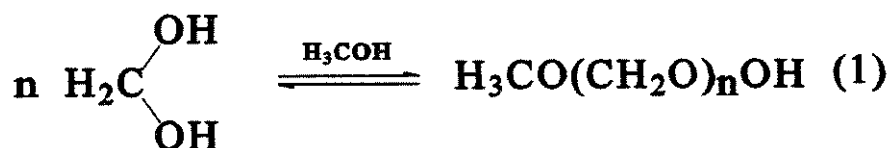


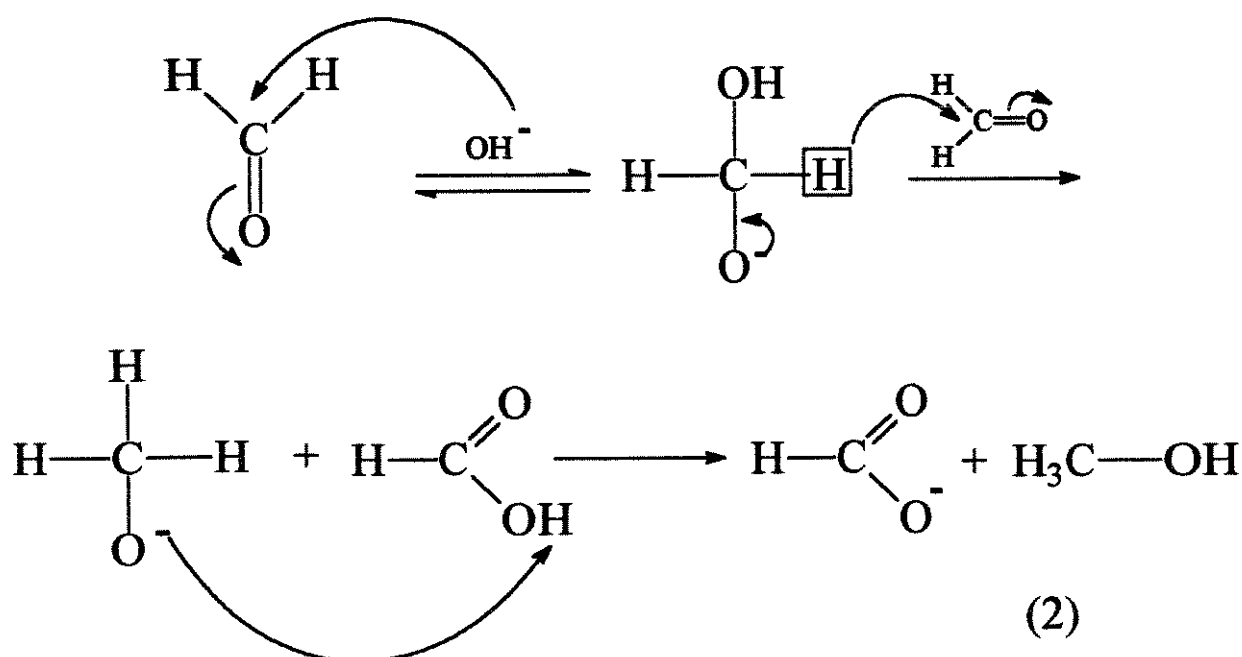
Fig. 4 Influência da estrutura espacial do álcool das curvas de T.T.C. obtidas na adição de solução aquosa de hidróxido de sódio 1 mol L^{-1} à Formalina. Volume de álcool: 5 mL. Volume de solução de formaldeído à 37%, estabilizada com 10 % de metanol: 5 mL. a. Butanol - 1; b. 2 - metil propanol - 1 (isobutanol); c. Butanol - 2; d. 2 - metil propanol - 2 (terc - Butanol). Todas são titulações "branco" realizadas imediatamente após a adição da Formalina.

Metanol é normalmente adicionado nas soluções concentradas de formaldeído para inibir a precipitação dos polímeros nela presente^[4]. Nestas soluções, o formaldeído se encontra em equilíbrio com metoxi metilenoglicóis, de fórmula $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_2\text{OH}$ ^[5], de acordo com a reação:

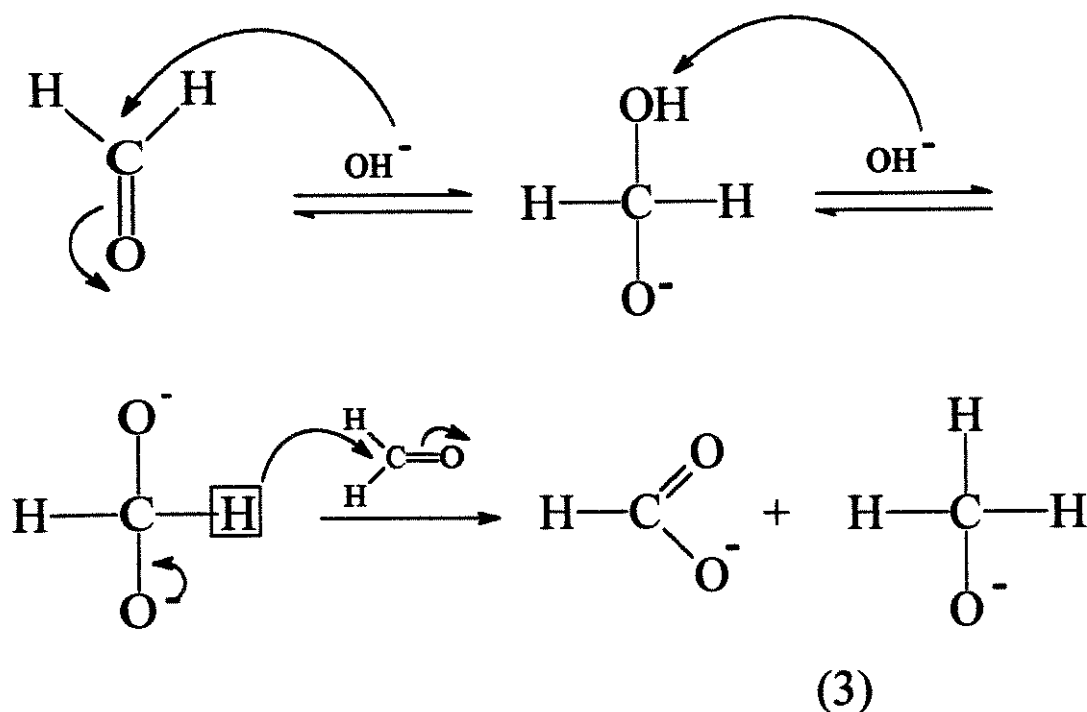


A adição de mais álcool, em meio ácido, reage com o hemiacetal, formando acetais, $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_2\text{OCH}_3$, que são estáveis à reações com bases. A conversão do aldeído em acetal depende da estrutura do álcool. Álcoois primários de cadeia alifática convertem cerca de 80% do aldeído, enquanto que com álcoois secundários a conversão é de 46% e com terciários é 20%, em média^[6].

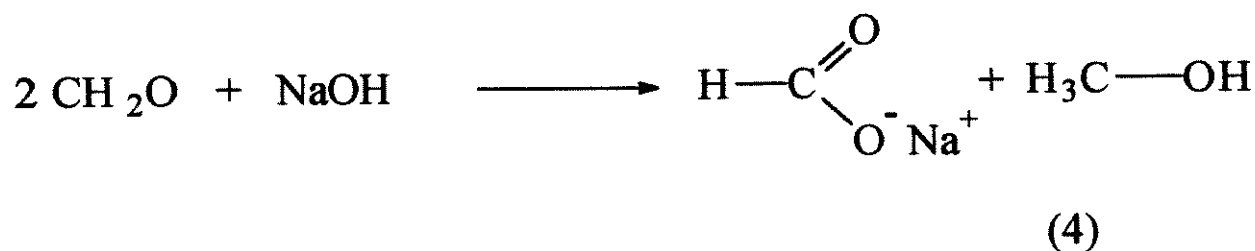
Assim, pode-se concluir que a Formalina diluída com metanol ou álcoois primários e secundários, possui seus polímeros na forma de acetais, fazendo que a reação com a base seja direcionada para Cannizzaro, a qual é exotérmica. O mecanismo desta reação é o seguinte^[2]:



ou



De modo geral,



Já a Formalina diluída com água ou álcoois terciários apresenta a maior parte de seus polímeros na sua forma hidratada, $\text{HO}(\text{CH}_2\text{O})\text{H}$, ou de hemiacetais, fazendo com que a base atue sobre estes catalisando sua dissociação.

Influência de outros estabilizantes, no sinal da curva de T.T.C da Formalina

Vários compostos possuem a propriedade de estabilizar as soluções concentradas de formaldeído, tais como hidroxipropil metil celulose, metil e etil celulose, guanamina, isoftalobisguanamina, uréia, melamina e bismelaminas^[7,8] ou carbonato de guanidina^[9]. Então, foi verificado se o mesmo fenômeno exotérmico ocorria com a Formalina na presença de um desses estabilizantes. A Fig. 5 mostra o efeito causado nas curvas de T.T.C., pela presença de cloreto de guanidina na Formalina.

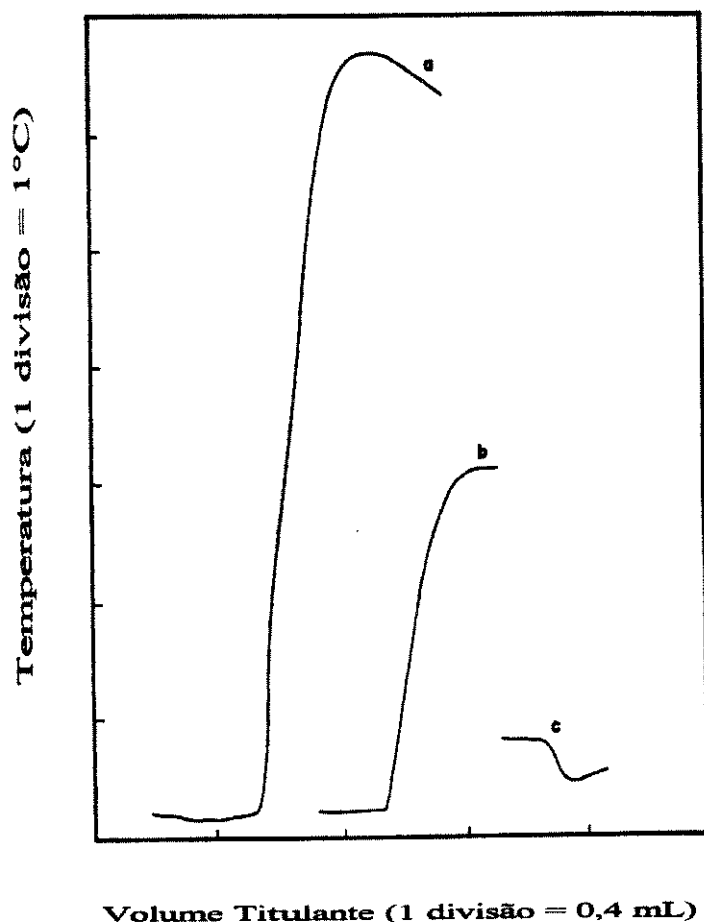
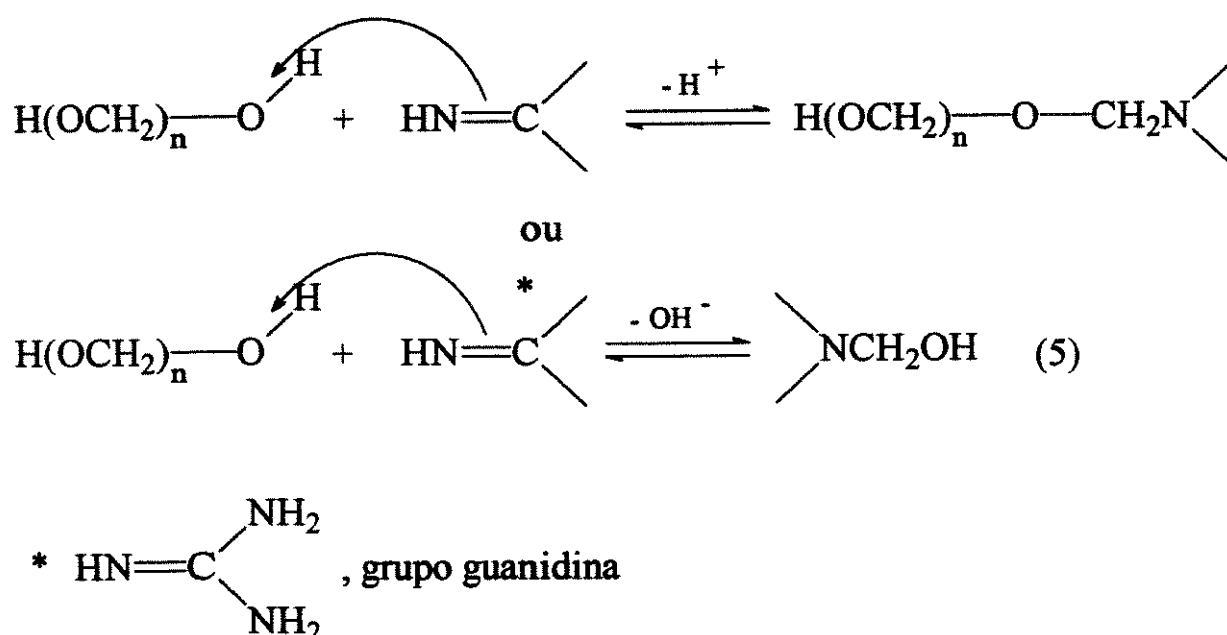


Fig 5 Curvas de T.T.C. obtidas na adição de solução aquosa de hidróxido de sódio 1 mol L^{-1} à Formalina. Volume de solução de Formaldeído à 37%, estabilizada com 10% de metanol (mL) : volume de solução aquosa de cloreto de guanidina 6 mol L^{-1} (mL) : volume de H_2O (mL). a, 2,5 : 7,5 : 0,0; b, 2,5 : 2,0 : 5,5; c, 2,5 : 0,1 : 7,4. Todas são titulações "branco" realizadas imediatamente após a adição da Formalina.

Na Fig. 5, observa-se que a presença do cloreto de guanidina em elevadas concentrações provoca alguma reação entre a guanidina e os polímeros presentes na Formalina, pois sendo o sinal exotérmico, a reação que deve estar ocorrendo entre a base e a Formalina seria a de Cannizzaro. Uma possível explicação seria que o grupo amino da guanidina acopla-se ao polímero, produzindo uma nova espécie inerte a reação com a base. De acordo com Kallen e Jencks, a reação que pode estar ocorrendo entre o polímero e o grupo guanidina é a seguinte^[10]:



Logo, poder-se-ia concluir que qualquer substância utilizada para estabilizar a Formalina, direcionaria a reação da base com o formaldeído, para Cannizzaro.

Contudo, deveriam ser testados outros estabilizantes, além dos álcoois e a guanidina, para se chegar numa conclusão definitiva.

É interessante mencionar, que conceitualmente existe uma diferença entre a Formalina inibida e a estabilizada. A princípio, a Formalina inibida, contém substâncias que impedem o crescimento do polímero, enquanto que na estabilizada, o estabilizante muda as propriedades do meio, como é o caso do uso de tensoativos.

De modo geral, neste trabalho, tanto os termos "inibida" como "estabilizada" serão utilizados com o sentido, de evitar a precipitação dos polímeros presentes na Formalina.

Estudo da despolimerização da Formalina, usando Paraformaldeído como modelo

Paraformaldeído é um polímero sólido do formaldeído de fórmula $\text{HO}(\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$. Então, desde que os estudos realizados anteriormente indicavam que a reação endotérmica entre a base e a Formalina seria devido aos polímeros nela presente, procurou-se utilizar o paraformaldeído como modelo a fim de observar se o mesmo fenômeno ocorreria com ele. A Fig. 6 mostra os efeitos calorimétricos que ocorrem nas curvas de T.T.C. obtidas na adição de base à paraformaldeído.

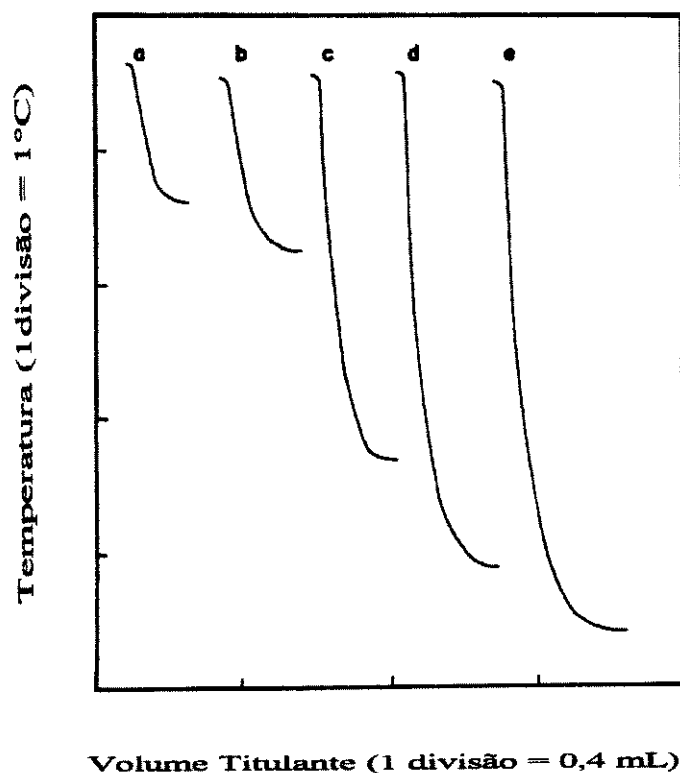


Fig. 6 Curvas de T.T.C. obtidas na adição de solução aquosa de hidróxido de sódio 1 mol L^{-1} à diferentes massas de paraformaldeído. Volume de H_2O : 10,0 mL. a. 0,204 g; b. 0,401 g; c. 0,603 g; d. 0,807 g; e. 1,003 g.

Com o objetivo de determinar os produtos da reação entre o polímero e a base, foram obtidos os espectros Infravermelho (I.V.) do polímero sólido e do mesmo, depois de lhe adicionar base. A Fig. 7 mostra os respectivos espectros, sendo a atribuição das bandas apresentadas na Tabela 1.

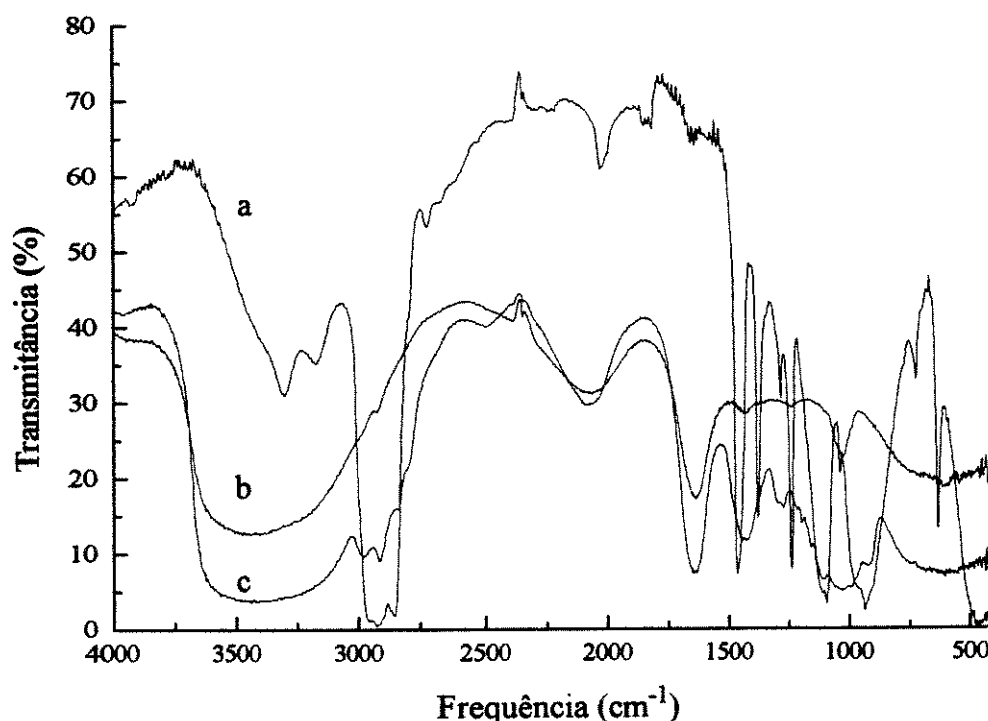


Fig. 7 Espectros de Infravermelho. a. Paraformaldeído em nujol; b. Suspensão de paraformaldeído em água após adicionar solução aquosa de hidróxido de sódio 1 mol L⁻¹; c. Solução de formaldeído à 37% estabilizada com 7% de metanol.

Como pode ser observado na Fig. 7, o espectro (a) é transformado no espectro (b) pela adição de base, o qual é muito semelhante ao da Formalina (c). Então, se conclui que os polímeros presentes na Formalina ou o paraformaldeído sofrem um processo de dissociação catalisado por base, produzindo formaldeído livre, de acordo com a reação:

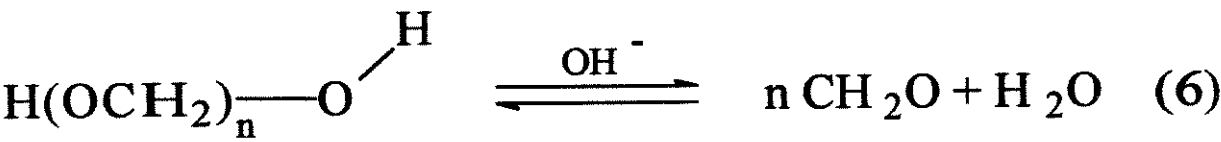


Tabela 1: Atribuição relativa as frequências de estiramento, deformação e torção de ligação dos espectros de I.V. apresentados na Fig. 7^[11,12].

Bandas Relativas aos Espectros de IV (cm ⁻¹)			Atribuição
a	b	c	
	3415,3	3426,1	v (O-H) em ligação H ₂
3286,2			v(O-H)
2918,8 e 2855,0			v (C-H) Nujol
		2914,8	v [O-(C-H)]
2068,1		2073,8	
	2026,8		
	1640,6	1640,6	v [C=O]
1467,7	1426,4	1427,4	δ _{sym ang} (CH ₂ O)
1381,7 e 1283,7			
1238,7	1240,7		δ _{axial asym} (C-O-C)
1083,5			v _{sym} (C-O-C)
1037,8	1023	1031,6	δ _{axial sym} (C-O-C)

onde, v: deformação axial;
δ: deformação angular;
asym.: assimétrica;
sym.: simétrica.

Estudo do comportamento Cinético do sinal endotérmico, devido a dissociação dos polímeros

Quando a Formalina era diluída em água e armazenada por alguns dias, observava-se que depois deste tempo, ao adicionar o álcali nesta solução, não ocorria mais o sinal endotérmico nas curvas de T.T.C.. Medidas crioscópicas^[13] de massa molecular mostraram que uma solução aquosa diluída de Formaldeído preparada à partir de uma mais concentrada apresentava um valor de 54 g mol^{-1} quando a medida era realizada tão logo a solução fosse diluída, caso contrário, se as medidas fossem realizadas depois de alguns dias, o valor normal de 30 g mol^{-1} era obtido. Destes estudos crioscópicos, concluiu-se que os polímeros existentes na Formalina eram lentamente dissociados com a diluição.

Desta forma, seguindo a hipótese de que a indicação endotérmica nas curvas de T.T.C. da Formalina fosse devida aos polímeros, realizou-se um estudo do comportamento cinético do sinal endotérmico, a fim de estimar a ordem de reação, as constantes cinéticas e a energia de ativação, bem como o provável mecanismo da reação de dissociação dos polímeros presentes na Formalina, quando esta é diluída em água.

Estimando a Ordem de Reação

Na determinação da Lei de Velocidade para a reação química em questão, algumas considerações foram necessárias. Primeiramente, optou-se por estudar, para fins comparativos, o curso da reação por T.T.C., logo, os princípios envolvidos nesta técnica devem ser bem conhecidos.

A Técnica Termométrica está fundamentada na medida de entalpia, ΔH , em função da quantidade de titulante usada, onde uma inflexão seria observada na curva obtida. A medida de ΔH é experimentalmente difícil, contudo ela é observável como uma mudança de temperatura. As relações entre essas grandezas foram estabelecidas matematicamente. Para a reação genérica^[14]:



onde R é um dado reagente e P um produto.

O efeito no calor total (Q) da reação está relacionado com a entalpia molar da reação e a variação de temperatura (ΔT) pelas equações^[14]:

$$Q = - n_p \times \Delta H \quad (8)$$

$$Q = - C_p \times \Delta T \quad (9)$$

Combinando as equações (8) e (9), tem-se:

$$\Delta T = n_p \times \frac{\Delta H}{C_p} \quad (10)$$

onde n_p é o número de moles de produtos e C_p a capacidade calorífica do sistema.

Contudo, se a pressão do sistema permanecer constante e a variação de temperatura (ΔT) for mínima, ΔH permanecerá constante. Além disto, com a titulação sendo desenvolvida em um sistema adiabático, C_p deverá ser dependente apenas da capacidade calorífica do aparelho (no caso, o béquer de parede dupla) e do volume da mistura reacional. Porém, adicionando o titulante numa concentração elevada (10-100 vezes maior que o titulado), o volume da mistura reacional permanece virtualmente constante, então C_p é aproximadamente constante. Logo, pode-se estabelecer:

$$\Delta T = k_1 \times n_p \quad (11)$$

sendo k_1 uma constante de proporcionalidade.

Com fundamento na equação (11), a variação de temperatura devido a reação química é diretamente proporcional a concentração de reagentes ou produtos. Por outro lado, já que os álcalis catalisam a reação de dissociação dos polímeros presentes na Formalina, e como esta despolimerização é lenta quando a Formalina é somente diluída em água, pode-se monitorar a cinética desta reação, adicionando solução aquosa de hidróxido de sódio, em intervalos regulares de tempo, à alíquotas de Formalina previamente diluída em água. Assim, esperava-se que o sinal endotérmico obtido fosse diminuindo de intensidade, já que a concentração dos polímeros na solução diluída de formaldeído iria diminuir com o tempo em que esta solução permanecesse estocada sem adição de base. As curvas de T.T.C. obtidas e o gráfico das variações de temperatura destas curvas em função do tempo estão apresentadas nas figuras 8 e 9, respectivamente.

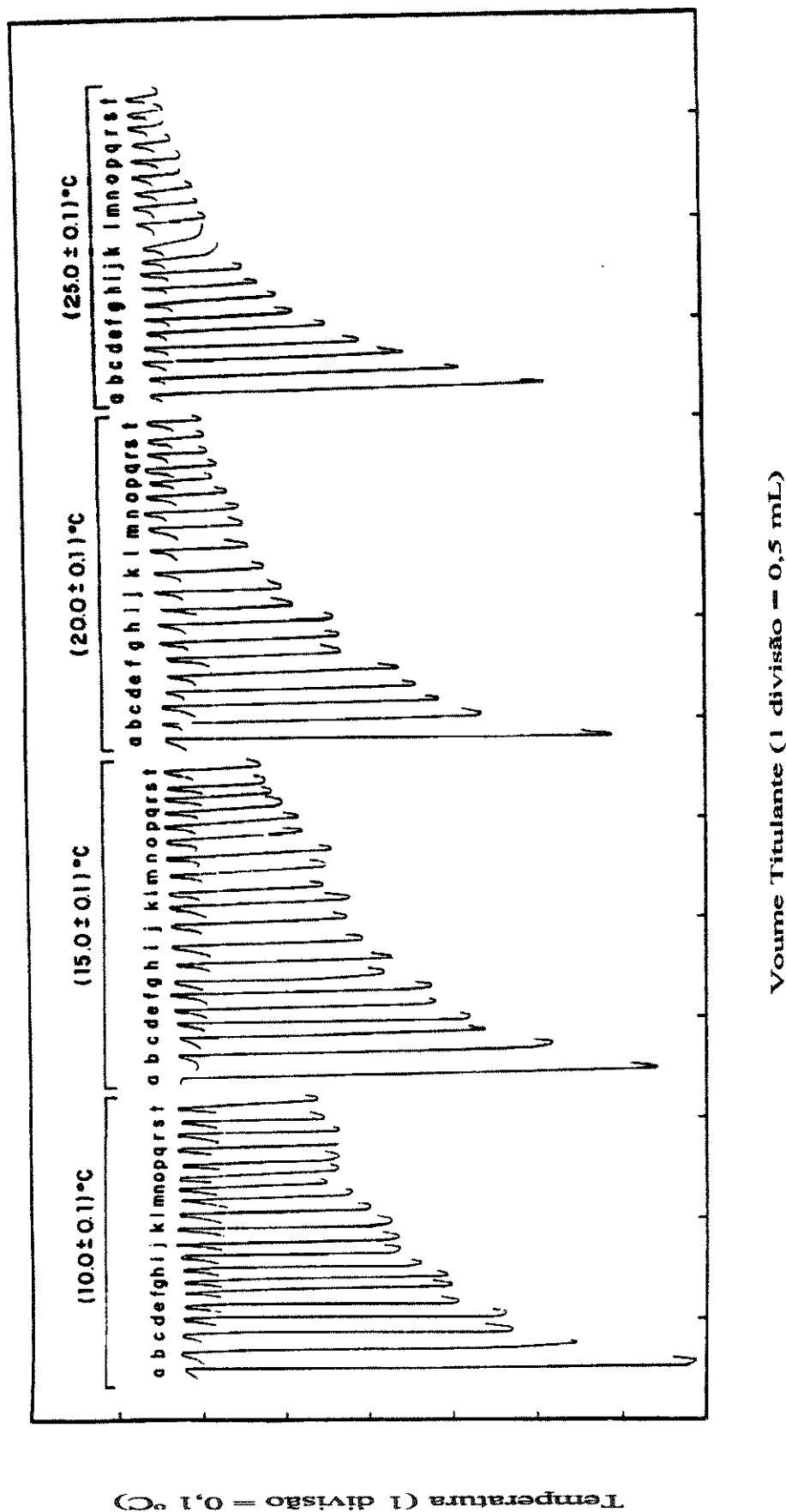


Fig. 8 Curvas de T.T.C. obtidas em diferentes tempos de adição de solução aquosa de hidróxido de sódio 1 mol L⁻¹ à Formalina diluída em água (1 + 1). Temperaturas de termostatização da reação: 10,0°, 15,0°, 20,0° e 25,0 °C. a. 5 min; b. 15 min; c. 25 min; d. 35 min; e. 45 min; f. 55 min; g. 65 min; h. 75 min; i. 85 min; j. 95 min; k. 105 min; l. 115 min; m. 125 min; n. 135 min; o. 145 min; p. 155 min; q. 165 min; r. 175 min; s. 185 min; t. 200 min. Todas são titulações "branco".

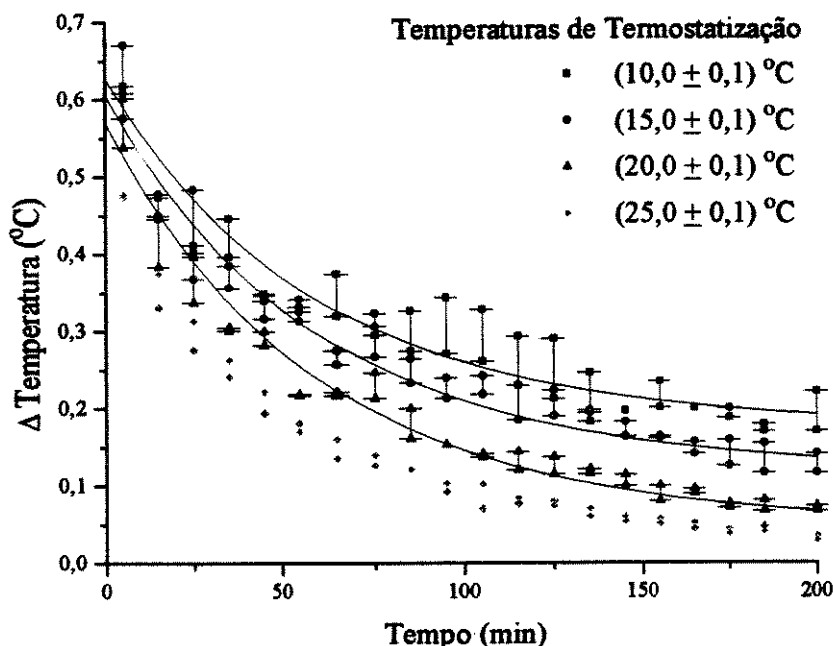


Fig. 9 Gráfico da variação de temperatura das curvas de T.T.C. em função do tempo, obtidas da adição de solução de hidróxido de sódio 1 mol L⁻¹ à Formalina diluída em água (1 + 1). Medidas realizadas em duplicata.

De acordo com as curvas de titulação obtidas pode-se estimar os parâmetros cinéticos para a reação de despolimerização da Formalina quando esta é diluída em água. Na determinação da ordem global da reação (n), o método mais comum quando a reação é do tipo da equação (7), é construir gráficos de $\ln [R]$ ou $[R]^{-1}$ ou $[R]^{-2}$ em função do tempo^[15]. Aquele que apresentar linearidade dará a ordem da reação, para n igual a 1, 2 ou 3, respectivamente. Neste caso, a lei de velocidade é dada por:

$$v = k \times [R]^n \quad (12)$$

Contudo, no caso em estudo, a concentração do polímero na Formalina não é conhecida, porém, como a variação de temperatura devido a despolimerização é proporcional a concentração do polímero na solução, a ordem de reação pode ser estimada indiretamente, construindo-se os gráficos $\ln [\Delta T]$ ou $[\Delta T]^{-1}$ ou $[\Delta T]^{-2}$ em função do tempo. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Resultados obtidos para a regressão linear^[16] dos dados médios das curvas termométricas da Fig. 8, para as possíveis ordens de reação, $n = 1, 2$ ou 3 .

Funções linearizadas	Ordem de reação	Temperatura de termostatização (°C)*	Coefficiente de correlação da reta (r)**	Estimativa do desvio padrão da reta (EDPr)**
$\ln [\Delta T] \times t$	1	10,0 ± 0,1	-0,964	0,09
		15,0 ± 0,1	-0,981	0,08
		20,0 ± 0,1	-0,983	0,10
		25,0 ± 0,1	-0,994	0,06
$[\Delta T]^{-1} \times t$	2	10,0 ± 0,1	0,975	0,26
		15,0 ± 0,1	0,990	0,26
		20,0 ± 0,1	0,983	0,51
		25,0 ± 0,1	0,982	0,62
$[\Delta T]^{-2} \times t$	3	10,0 ± 0,1	0,962	2,51
		15,0 ± 0,1	0,958	5,36
		20,0 ± 0,1	0,931	13,3
		25,0 ± 0,1	0,918	19,0

* Como foram feitas medidas de variação de temperatura, os pontos cujo ΔT apresentavam a mesma ordem de grandeza que a precisão de termostatização do aparelho (0,1 °C), foram eliminados (vide Fig.8) . Assim, para as temperaturas de termostatização de 20,0 °C a regressão linear foi feita com 16 pontos e para 25,0 °C com 11 pontos. Para as demais temperaturas de termostatização todos os pontos foram utilizados nos cálculos (20 pontos).

** Estes resultados foram obtidos da média de duas medidas (vide Fig. 9). O método utilizado foi o dos Mínimos Quadrados, descrito no apêndice 1.

Pelos dados da Tabela 2, não se pode afirmar que a reação é de 1ª ou 2ª ordem, já que foram estas as funções que apresentaram melhor coeficiente de correlação. Contudo, o coeficiente de correlação próximo de 1, não é a única indicação que uma função é linear^[17], pois os dados podem estar dispersos, indicando que eles não são bem descritos pela função. Então, considerando-se a estimativa do desvio padrão da reta, conclui-se que, a função, a qual melhor descreve a reação, é a de 1ª ordem. Isto parece lógico já que se trata de uma reação de despolimerização.

Estimando as Constantes Cinéticas

A lei de velocidade para uma reação de 1ª ordem, "irreversível", isto é, aquela onde a reação reversa não ocorre numa quantidade significativa, é dada pela expressão^[15]:

$$v = -\frac{1}{r} \frac{d[R]}{dt} = k[R] \quad (13)$$

$$\frac{d[R]}{dt} = -k_r[R] \text{ onde } k_r = rk \quad (14)$$

então, rearranjando e integrando a equação (14), tem-se:

$$\int_1^2 \frac{d[R]}{dt} = -\int_1^2 k_r[R] \quad (15)$$

$$\text{Ln} \frac{[R]}{[R]_o} = -k_r dt \quad (16)$$

Como [R] é proporcional ao ΔT da reação de despolimerização, pode-se admitir:

$$\text{Ln}[\Delta T] = -(k_r dt + C) \quad (17)$$

onde C é uma constante que engloba a concentração inicial do reagente.

Logo,

$$T_{\frac{1}{2}} = -\frac{\text{Ln} \frac{1}{2}}{k_r} \quad (18)$$

onde $T_{1/2}$ é o tempo de meia vida da reação.

Assim, construindo-se um gráfico de $\text{Ln} \Delta T$ em função de t , o coeficiente angular será uma estimativa da constante de velocidade para a reação de dissociação dos polímeros existentes na Formalina quando esta é diluída em água. A Fig. 10 mostra os gráficos obtidos, sendo os resultados apresentados na Tabela 3.

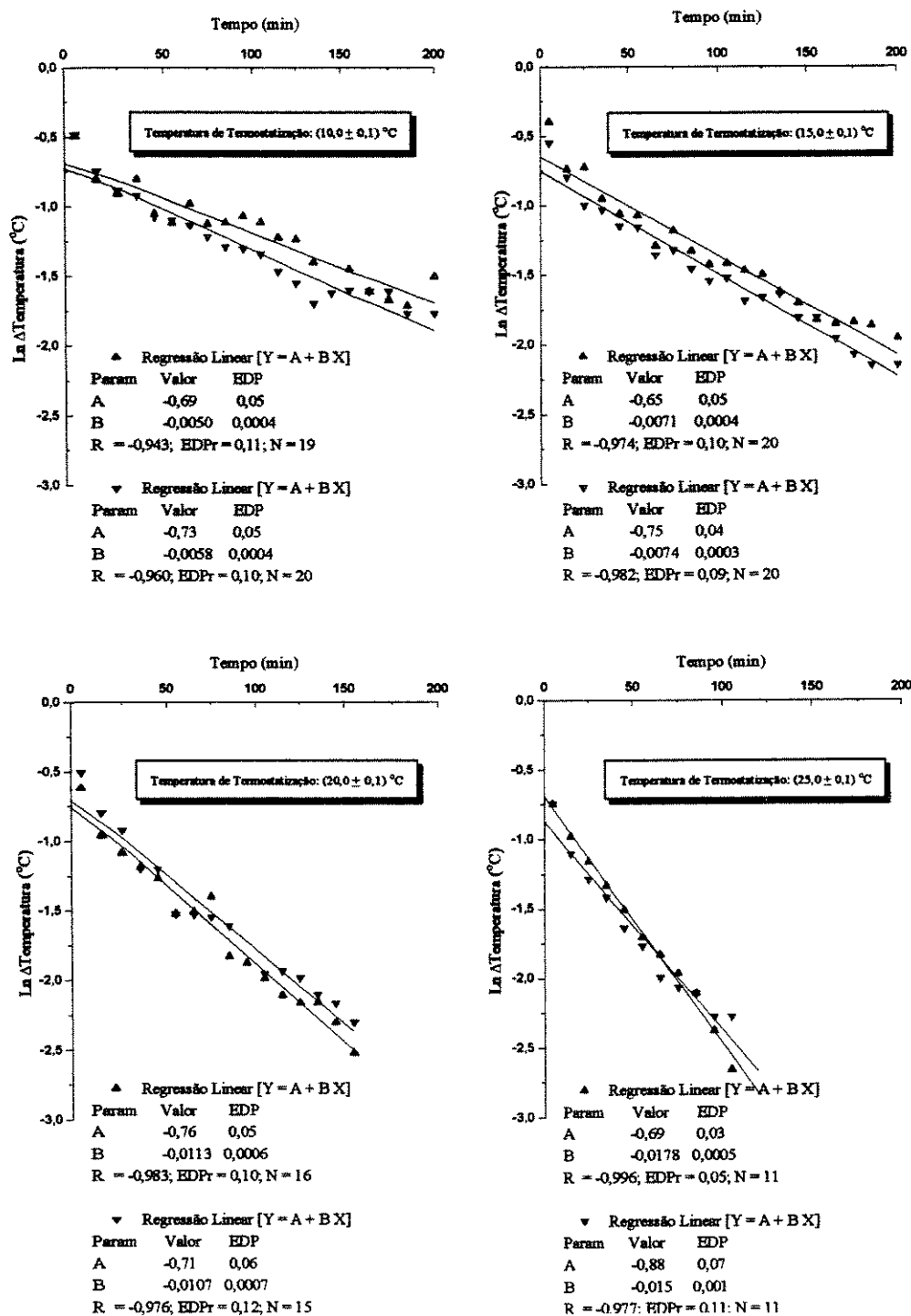


Fig. 10 Gráficos para estimar as constantes de velocidade (k_r), nas temperaturas de 10,0, 15,0, 20,0 e 25,0 °C, para a reação de despolimerização da Formalina quando esta é diluída em água.

Tabela 3: Resultados obtidos na estimativa das constantes de velocidade para a reação de dissociação que ocorre quando a Formalina é diluída em água, comparados com os dados cinéticos obtidos por interferometria^[18].

Temperaturas de Termostatização (°C)	k_t/min^{-1} (A) ^{***} obtida por TTC*	Coefficiente Linear (B) ^{***}	$t_{1/2}/\text{min}$ obtido por TTC	k_t/min^{-1} obtida por interferometria ^{**} (isenta de Metanol)	k_t/min^{-1} obtida por interferometria (Metanol %) ^{**}
(10,0 ± 0,1)	0,0055 ± 0,0006	0,71 ± 0,07	126 ± 12		
(15,0 ± 0,1)	0,0073 ± 0,0005	0,70 ± 0,06	95 ± 6		
(20,0 ± 0,1)	0,0110 ± 0,0009	0,73 ± 0,08	63 ± 5	0,0126 ± 0,0003	0,0106 (2%) 0,0056 (4%)
(25,0 ± 0,1)	0,016 ± 0,001	0,78 ± 0,08	43 ± 2		
(25,5 ± 0,1)				0,022 ± 0,001	

* Estimada na Formalina 37% contendo 10% metanol, diluída 1 + 1.

** Determinada na Formalina 36,53% diluída para 2,92%.

*** Estes resultados foram obtidos da média de duas medidas (vide Fig. 9). O método utilizado na regressão linear foi o dos Mínimos Quadrados, descrito no apêndice 1. Os erros nos valores das ctes de velocidade foram determinados por propagação dos resultados obtidos na Fig. 10. O método também está descrito no apêndice 1.

Comparando as constantes de velocidade estimadas por T.T.C. com aquelas determinadas pelo método interferométrico^[18], observa-se, que dentro do limite do erro do método, os valores obtidos apresentaram uma boa concordância. Além disto, a confiabilidade no método termométrico é comprovada pelos valores encontrados para o coeficiente linear dos gráficos da Fig. 10, nas diversas temperaturas estudadas. No caso, os valores do coeficiente linear deveriam ser os mesmos, pois estes englobam a concentração inicial do polímero presente na Formalina, a qual é independente da temperatura em que ocorre a reação.

Com as constantes de velocidade estimadas por T.T.C. pode-se calcular a energia de ativação (E_a) para a reação de despolimerização da Formalina, pela equação de Arrhenius^[15]:

$$k_r = A \times e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (19)$$

onde E_a é a energia de ativação de Arrhenius;

T é a temperatura absoluta (Kelvin) em que ocorre a reação;

R é a constante dos gases ($1,987 \text{ cal} \times \text{mol}^{-1}$)^[15];

A é o fator pré-exponencial.

k_r é a constante de velocidade (min^{-1}) obtida nas diferentes temperaturas de reação.

Desenvolvendo matematicamente a equação (19) tem-se:

$$\ln k_r = \ln A - \frac{E_a}{R} \times \frac{1}{T} \quad (20)$$

Então, linearizando pelo método dos mínimos quadrados a equação (20), $\ln k_r$ em função do inverso da temperatura ($1/T$) em que se realiza a reação, tem-se que, o coeficiente angular da reta é a energia de ativação dividida pela constante dos gases, para a reação de dissociação dos polímeros presentes na Formalina, quando esta é diluída em água. A função que descreve os dados experimentais na determinação da energia de ativação é dada por:

$$\ln k_r = (16715 \pm 1419) - (6218 \pm 412) \times \frac{1}{T}$$

$$R = 0,996 \text{ e } EDP_r = 0,0546$$

Os resultados estão apresentados Tabela 4.

Tabela 4: Resultados obtidos para a estimativa da energia de ativação e do fator pré-exponencial para a reação de despolimerização da Formalina quando esta é diluída com água.

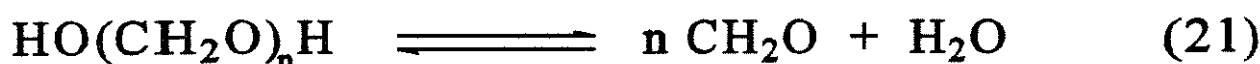
	Determinada por T.T.C.	Determinada por interferometria ^[18]
Energia de Ativação (kcal $\times$ mol ⁻¹)	13	17,4
A (min ⁻¹)	$1,82 \times 10^7$	$1,024 \times 10^{11}$

Apesar das discrepâncias nos resultados obtidos com o da literatura^[18], tem-se coerência com a ordem de grandeza obtida para E_a . Os desvios nos resultados podem ser explicados pelo método de extrapolação, já que poucos pontos são utilizados na regressão, a presença do metanol, que modifica a constante de velocidade da reação e ao grau de diluição (19%), que pode influenciar a reação de despolimerização por reações reversas de ordem superior.

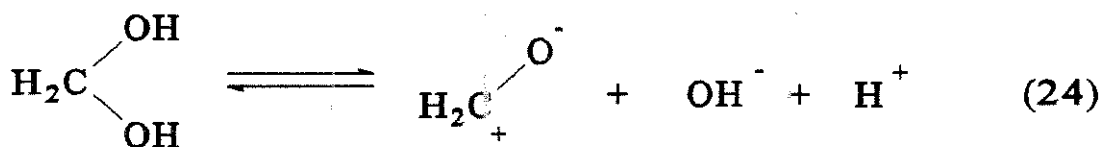
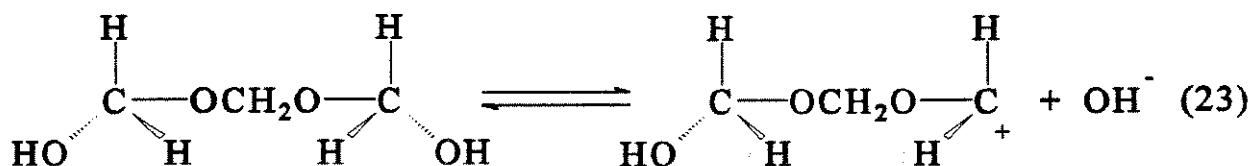
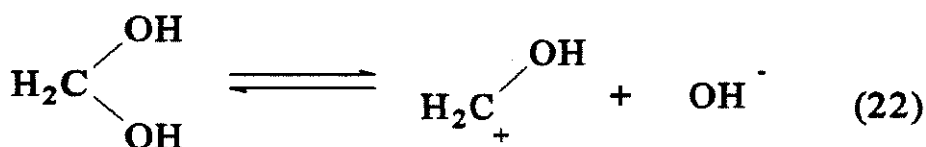
Vale ressaltar, que para os propósitos do trabalho, o mais importante, não é se os valores estimados para as constantes cinéticas são exatos ou não, mas sim, que através deles pode-se concluir que o sinal endotérmico que observava-se nas curvas de T.T.C., quando adicionava-se solução aquosa de hidróxido de sódio à Formalina, era realmente devido a dissociação dos polímeros existentes nela.

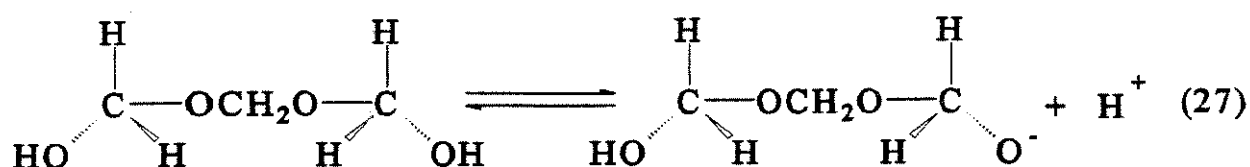
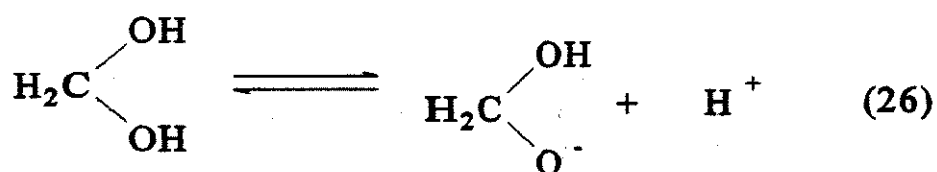
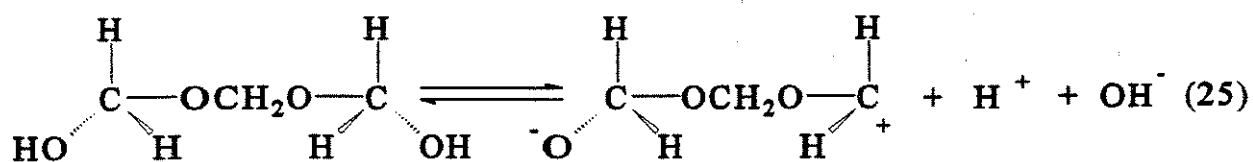
O Mecanismo da reação de despolimerização

Reações de despolimerização consistem em reações unimoleculares, onde no caso em estudo tem-se:



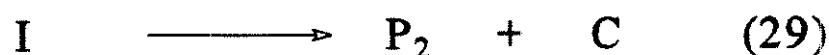
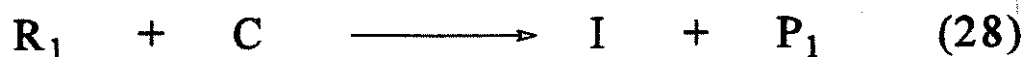
Wadano, Trogus e Hess fizeram um intenso estudo cinético da despolimerização das soluções aquosas diluídas de formaldeído e descobriram que ela é lenta entre pH 2,6 - 4,3, região de grande estabilidade, onde a constante de velocidade é quase independente do pH, mas aumenta rapidamente abaixo de pH 2,6 e acima de 4,3, sendo que o íon hidroxila catalisa 10^7 vezes mais fortemente a reação de despolimerização que o íon hidrogênio. Eles propuseram os seguintes equilíbrios para as soluções concentradas de formaldeído^[18]:





Os equilíbrios 22 e 23 ocorrem preferencialmente em pH abaixo de 2,6, 24 e 25 em pH entre 2,6 e 4,5 e os equilíbrios 26 e 27 em pH acima de 4,5.

Assim, o provável mecanismo para a reação de despolimerização da Formalina seria:



onde, R_1 é o reagente;
 P_1 e P_2 são produtos;
 I são intermediários da reação;
 C é o catalisador.

Para o caso estudado, R_1 é o $\text{HO}(\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$, P_1 é H_2O e P_2 é o $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$, I são os vários intermediários dos polímeros carregados apresentados nas equações (23) e (27), e C é o catalisador, que é respectivamente para as equações anteriores, o H^+ ou OH^- , os quais são regenerados no fim da reação (29).

Aplicações

Desde que a Formalina diluída em água ou o paraformaldeído provocam grandes variações de temperatura no meio reacional (sinal endotérmico), quando ácidos ou álcalis lhes são adicionados, procurou-se estudar a possibilidade do uso dos mesmos, como indicadores termométricos, nas titulações ácido-base, precipitação, complexométrica e redox. Os três últimos tipos de titulações foram estudadas somente com o paraformaldeído, porque a variação de temperatura do meio reacional é bem maior do que com a Formalina. Nestes casos, o método estaria fundamentado na dupla função do titulante. Estes, após a titulação, sofreriam hidrólise alcalina, gerando os íons hidroxila necessários para catalisar a despolimerização do paraformaldeído, que indicaria o ponto final da titulação.

Localização do ponto final nas T.T.C. envolvendo a Formalina e o Paraformaldeído como indicadores termométricos

O ponto final nas T.T.C. pode ser determinado, em geral, de três maneiras^[19-23]:

- 1 Pelo fim do sinal referente a reação determinativa (ponto 1, na Fig. 11), onde admite-se que a reação indicativa se inicia com um pequeno excesso de titulante.
- 2 Pelo ponto de intersecção das tangentes traçadas nos dois ramos da curva de titulação (ponto 2, na Fig. 11), onde admite-se que as reações indicativa e determinativa ocorram simultaneamente no ponto final da titulação.
- 3 Pelo ponto em que a tangente traçada na curva de T.T.C. referente a reação indicativa, deixa de coincidir com a mesma (ponto 3, na Fig. 11).

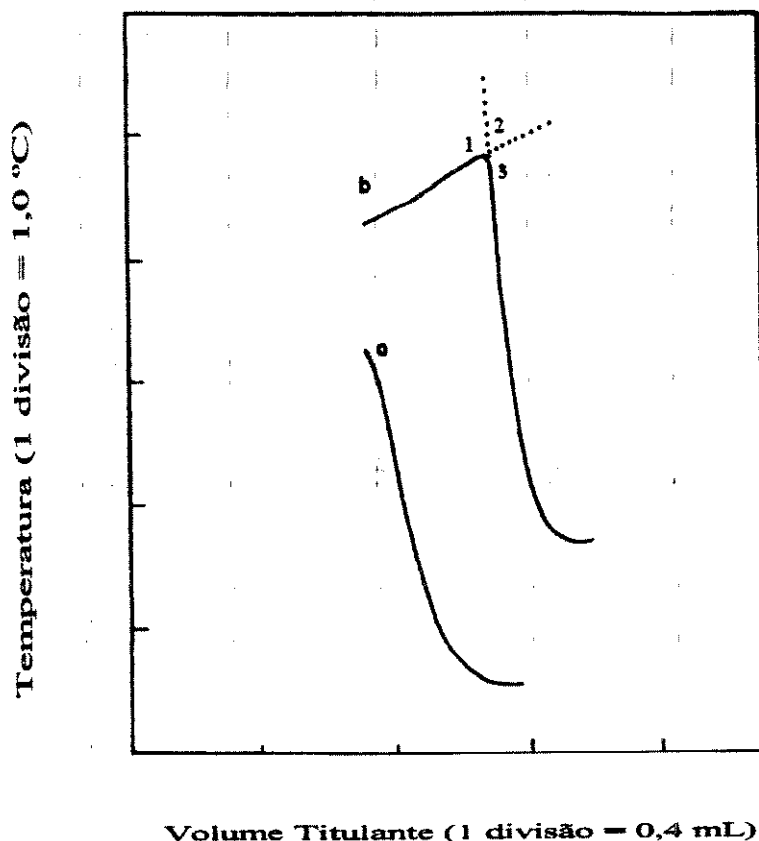


Fig. 11 Curvas de T.T.C., exemplificando os métodos de localização do ponto final. Indicador: 0,54-0,56 g de paraformaldeído. Titulante. Solução aquosa de hidróxido de sódio 0,972 mol L⁻¹. a. Branco; b. Biftalato de potássio (74,62 mg).

No entanto, os métodos utilizados na localização do ponto final das T.T.C. dependem da amostra, do solvente, do titulante, do indicador termométrico e consequentemente da forma da curva obtida. Com a finalidade de determinar a melhor forma de localizar o ponto final das T.T.C. envolvendo a Formalina e o Paraformaldeído como indicadores termométricos, estudou-se as diferentes maneiras de se determinar o ponto final para todas as titulações estudadas, isto é, ácido-base, de precipitação, complexométrica e redox. A Tabela 5 mostra os resultados obtidos na localização do ponto final destas titulações, usando as três formas apresentadas anteriormente, para as substâncias consideradas padrões-primário.

Tabela 5: Resultados obtidos na determinação da melhor forma de localizar o ponto final das T.T.C. usando os métodos citados anteriormente, para as titulações ácido-base, precipitação, complexométrica e redox, empregando Formalina ou Paraformaldeído como indicadores termométricos.

Substância	Métodos de localização do ponto final		
	1	2	3
Quantidade encontrada + Quantidade presente (EDPR %)*			
<i>Formalina como indicador termométrico</i>			
Titulação de Substâncias ácidas			
Bifalato de potássio	1,00 ± 0,03 (3,4)	1,00 ± 0,02 (1,5)	1,01 ± 0,02 (1,8)
Titulação de Substâncias básicas			
Carbonato de sódio	2,0 ± 0,2 (9,5)	1,9 ± 0,1 (6,7)	1,97 ± 0,08 (4,0)
<i>Paraformaldeído como indicador termométrico</i>			
Titulação de Substâncias ácidas solúveis em água			
Bifalato de potássio	0,99 ± 0,03 (2,5)	1,01 ± 0,02 (2,1)	1,01 ± 0,02 (2,2)
Titulação de Substâncias ácidas pouco solúveis em água			
Ácido benzóico	1,00 ± 0,06 (5,6)	1,01 ± 0,05 (4,7)	1,00 ± 0,03 (3,1)
Titulação de Precipitação			
Cloreto de bário	0,94 ± 0,01 (1,1)	0,97 ± 0,02 (1,9)	0,99 ± 0,02 (1,6)
Titulação Complexométrica			
Cloreto de bário	0,94 ± 0,03 (2,7)	0,98 ± 0,03 (3,0)	1,00 ± 0,03 (3,0)
Titulação Redox			
Iodo	0,97 ± 0,03 (2,5)	1,00 ± 0,02 (1,5)	1,002 ± 0,007 (0,7)

* Estimativa do desvio padrão relativo para 7 determinações, calculado como descrito no apêndice 1.

Os resultados apresentados na Tabela 5 mostraram que o melhor método de localização do ponto final nas T.T.C. usando Formalina ou paraformaldeído como indicadores termométricos foi o número 3. No geral, houve diferenças significativas na forma do cálculo, somente para as titulações de substâncias básicas usando Formalina e nas titulações de precipitação e complexométricas usando paraformaldeído. Nestes casos, isto provavelmente se deveu as curvas de T.T.C. serem arredondadas nas imediações do ponto final, o que prejudicou a sua localização utilizando os métodos 1 e 2. Assim, optou-se por utilizar a metodologia em que o ponto final nas T.T.C., usando a Formalina ou o paraformaldeído como indicadores termométricos, fosse determinado na curva de titulação, como o ponto onde a tangente tomada na região correspondente ao abaixamento de temperatura, deixa o gráfico em seu valor mais alto, isto é, o método 3.

Formalina como indicador termométrico

Como foi visto anteriormente, o sinal endotérmico causado pela adição de álcalis à Formalina, era fortemente influenciado por uma série de fatores, como: diluição da Formalina, temperatura em que se realizaria a titulação, a presença de elevada quantidade de álcool e o tempo que a Formalina diluída permanecia sem adição da base.

Em relação, a diluição da Formalina, foi adotada a concentração de 19%, que foi a que apresentou a maior variação de sinal na curva de T.T.C., como foi mostrado na Fig. 2. Já os demais fatores foram otimizados por planejamento fatorial^[16,24], sendo os níveis escolhidos de acordo com as seguintes considerações:

- **Tempo em que a titulação é realizada (t):** Como foi observado na Fig. 8, o tempo em que a titulação é realizada, após a diluição da Formalina, causa diferenças no sinal da T.T.C.. Os níveis estudados foram (nível -: 5 min) e (nível +: 15 min).
- **Temperatura em que se realiza a titulação (T):** Como também foi visto na Fig. 8 a temperatura exerce uma forte influência no sinal da curva de T.T.C.. Então, estudou-se a temperatura que apresentou o melhor sinal na curva termométrica (nível -: $10,0 \pm 0,1$ °C) e uma temperatura em torno da ambiente para a cidade de Campinas (nível +: $25,0 \pm 0,1$ °C).
- **Concentração de Metanol na Formalina comercializada (C):** Em geral, a Formalina é comercializada contendo metanol. Como observou-se na Fig 3, sabe-se que o metanol causa mudanças no tipo de sinal da curva de T.T.C. da Formalina, isto é, de endotérmico para exotérmico. Então, estudou-se a influência da quantidade de metanol presente na Formalina comercializada, que em geral é (nível -: 7% H₃COH) ou (nível +: 10% H₃COH). Na realidade a concentração final foi 3,5 e 5,0%, respectivamente, pois a Formalina foi diluída 1 + 1.

O objetivo deste estudo foi determinar a condição experimental que causasse um maior sinal endotérmico na curva de T.T.C.. O fator de resposta foi a variação de temperatura do meio reacional, para cada condição estudada, na titulação de 10,0 mL de solução aquosa de formaldeído a 19% com solução aquosa de hidróxido de sódio 1 mol L⁻¹. A Fig. 12 mostra as curvas de T.T.C. obtidas neste estudo, sendo os resultados e suas interpretações apresentados nas Tabelas 6 e 7, e Fig. 13.

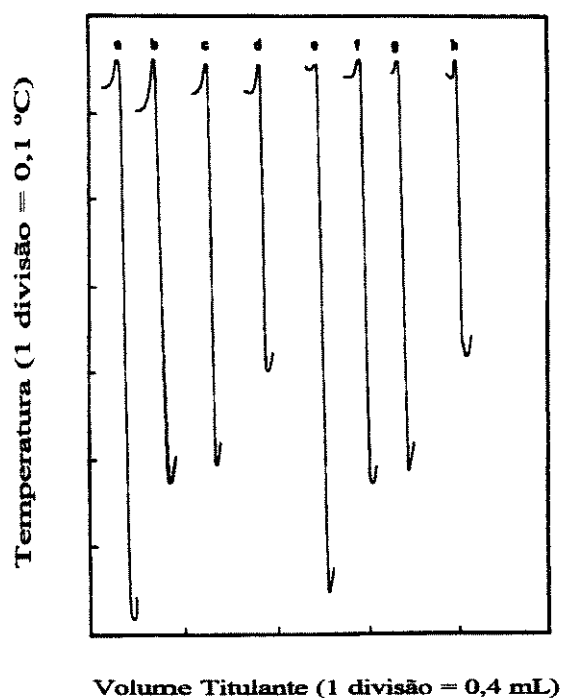


Fig. 12 Curvas de T.T.C. obtidas no estudo de otimização das condições experimentais, por planejamento fatorial, para as titulações envolvendo a Formalina como indicador termométrico. As condições assinaladas nas curvas, e que estão apresentadas na Tabela 6, são: a. 1; b. 2; c. 3; d. 4; e. 5; f. 6; g. 7; h. 8. Todas são titulações "branco".

Tabela 6: Resultados obtidos na otimização do uso da Formalina como indicador termométrico, por planejamento fatorial.

Nº do experimento	Ordem de aleatorização do experimento	t	T	C	Resultados individuais (°C)		Diferença entre as duplicatas (°C)	Estimativa da variância* $\times 10^{-4}$	Resposta média (°C)
1	6	-	-	-	0,64	0,63	0,01	0,5	0,635
2	7	+	-	-	0,49	0,45	0,04	8,0	0,47
3	4	-	+	-	0,47	0,46	0,01	0,5	0,465
4	5	+	+	-	0,34	0,36	0,02	2,0	0,35
5	8	-	-	+	0,61	0,62	0,01	0,5	0,615
6	1	+	-	+	0,49	0,48	0,01	0,5	0,485
7	3	-	+	+	0,47	0,48	0,01	0,5	0,475
8	2	+	+	+	0,35	0,33	0,02	2,0	0,34

onde, t é a variável tempo, T a variável temperatura e C a variável concentração.

* Calculado como descrito no apêndice 1.

Tabela 7: Cálculo dos efeitos e estimativas dos erros padrões para o planejamento fatorial do uso da Formalina como indicador termométrico.

Efeito	Estimativa do efeito $\pm$ erro padrão*
Médio	0,499 $\pm$ 0,003
Principais	
t	-0,136 $\pm$ 0,007
T	-0,144 $\pm$ 0,007
C	0,001 $\pm$ 0,007
Dois Fatores de Interação	
t $\times$ T	0,011 $\pm$ 0,007
T $\times$ C	0,001 $\pm$ 0,007
t $\times$ C	0,004 $\pm$ 0,007
Três fatores de Interação	
t $\times$ T $\times$ C	-0,014 $\pm$ 0,007

* Calculado como descrito no apêndice 1.

A comparação das estimativas dos efeitos, com seus erros padrões, sugere que os itens assinalados em **negrito** na Tabela 7, requerem interpretação. Na realidade, os efeitos **t** e **T**, não devem ser interpretados separadamente, pois como pode ser visto na Tabela 7, eles sofrem interação. Na Fig. 13, observa-se que com a titulação sendo realizada na temperatura de 10,0 °C, o fator tempo, provoca uma redução do sinal na curva de T.T.C. em cerca de 0,15 unidades, e com a titulação sendo realizada na temperatura de 25,0 °C, em 0,13 unidades. Na Tabela 7, pode também ser observado, que a concentração de metanol inicialmente presente na Formalina comercializada, não causa nenhuma influência significativa no sinal da curva de T.T.C. da Formalina diluída para 19%. Contudo, ela causa uma interação conjunta com **t** e **T**, porém não muito pronunciada.

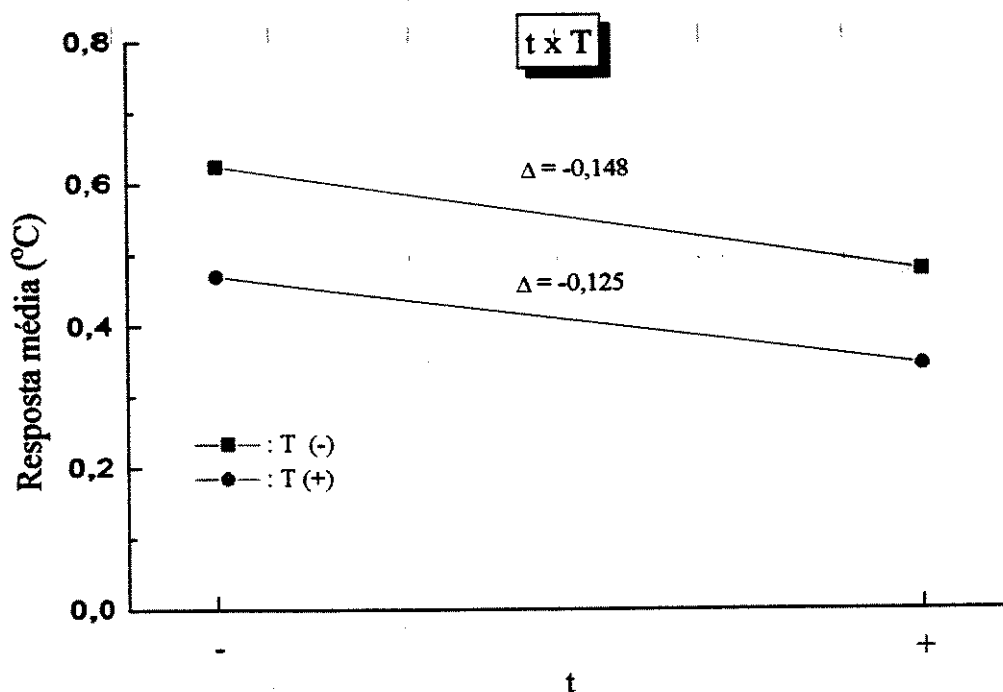


Fig. 13 Gráfico esquemático para interpretação do efeito de interação, tempo $\times$ Temperatura, para o uso da Formalina como indicador termométrico,

Assim, pode-se concluir que a melhor condição experimental para o uso da Formalina como indicador termométrico, é utilizá-la logo após sua diluição, e numa temperatura em torno de $10,0^{\circ}\text{C}$, ou seja, as condições 1 ou 5. Contudo, como não é economicamente viável termostatar o sistema em baixa temperatura, para realizar as titulações termométricas envolvendo a Formalina, adotou-se a temperatura ambiente como condição experimental.

Titulação de Substâncias Ácidas, usando Formalina como indicador

Neste caso, a Formalina foi usada como indicador termométrico, na titulação de substâncias ácidas fracas, isto é, de pK_a elevado. As curvas de T.T.C. obtidas estão apresentadas na Fig. 14, sendo os resultados apresentados na Tabela 8.

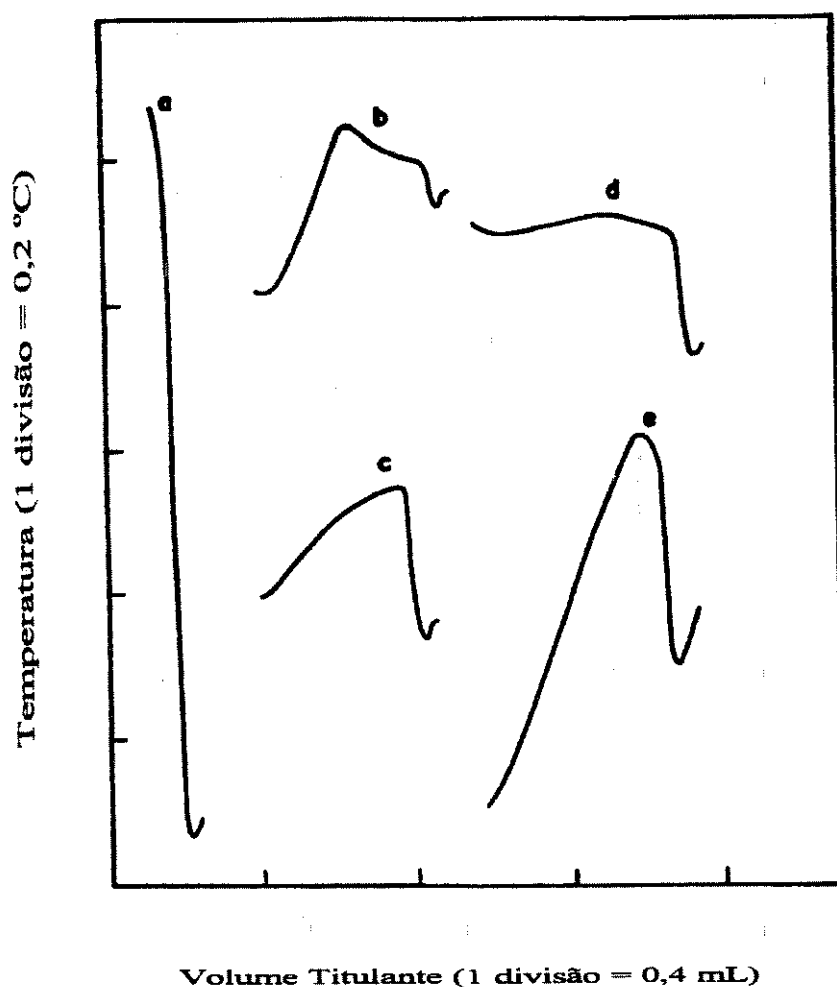


Fig. 14 Curvas de T.T.C. obtidas na titulação de substâncias ácidas com solução aquosa de hidróxido de sódio $0,896 \text{ mol L}^{-1}$, usando Formalina diluída em água (1 + 1). a. Branco; b. Ácido fosfórico (9,40 mg); c. Biftalato de potássio (20,28 mg); d. Ácido Succínico (26,04 mg); e. Nitrato de Amônio (32,12 mg).

Tabela 8: Resultados obtidos na titulação de substâncias ácidas fracas usando Formalina diluída em água (1 + 1) como indicador termométrico.

Substâncias Ácidas	Quantidade encontrada ÷ Quantidade presente (EDPR%)*
Biftalato de potássio	1,01 ± 0,02 (1,8)
Ácido Fosfórico	2,01 ± 0,06 (2,8)
Ácido Succínico	1,98 ± 0,03 (1,4)
Nitrato de Amônio	1,00 ± 0,04 (3,9)

* Estimativa do desvio padrão relativo para 7 determinações, calculado como descrito no apêndice 1.

O maior problema destas titulações foi a baixa reprodutibilidade das curvas termométricas, o que prejudicou a nitidez das mesmas. Isto se deve aos vários efeitos térmicos que ocorrem ao mesmo tempo durante a titulação, tais como: o calor de dissociação dos polímeros existentes na Formalina pela diluição com água, o calor de neutralização e o associado à despolimerização catalisada pela base. Por isto, fez-se necessário, que a massa de amostra titulada estivesse em torno de 30 mg no máximo, a fim de evitar que o calor de neutralização sobrepujasse o sinal endotérmico, indicativo do fim da titulação. Contudo, apesar deste problema os resultados obtidos foram satisfatórios, como pode ser verificado na Tabela 8.

Titulação de Substâncias Básicas, usando Formalina como indicador

Wadano, Trogus e Hess, mostraram que a velocidade de despolimerização das soluções aquosas de formaldeído era também catalisada por ácidos^[18].

Monitorando ao mesmo tempo o pH e as variações de temperatura do meio reacional obtidas nas adições de base ou ácido à Formalina, observou-se, que ocorre sinais endotérmicos na região de pH 2,1 e 9,0. Então, procurou-se usar a solução de formaldeído diluída a 19%, como indicador termométrico nas titulações de bases fracas ou sais de ácidos fracos hidrolisáveis. No entanto, se as bases forem fortes, o pH inicial será superior a nove, levando em conta, é claro, a sua concentração, assim, ela própria catalisaria a despolimerização da Formalina, inviabilizando a titulação. Logo, considerando este problema, deve-se determinar que tipos de bases podem ser tituladas.

Uma base fraca dissocia-se segundo o equilíbrio:



Então, a constante de equilíbrio é dada por:

$$K_b = \frac{a\text{B}^+ \times a\text{OH}^-}{a\text{BOH}} \quad (31)$$

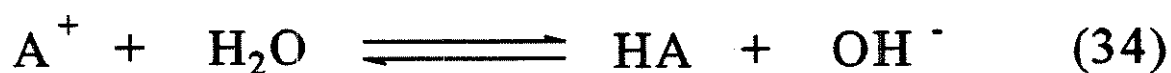
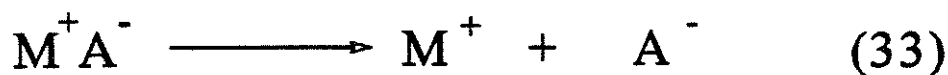
Aplicando-se -Log na equação (31), e admitindo-se que a solução da base não esteja muito diluída, a atividade do íon seja igual a sua concentração e que no equilíbrio $[\text{B}^+] = [\text{OH}^-]$, tem-se:

$$p\text{OH} = -\frac{1}{2} \text{Log } K_b \times [\text{BOH}] \quad (32)$$

Sabendo-se que a solução a ser titulada deve apresentar um pH inicial inferior a nove e que a concentração do titulado nas T.T.C., geralmente se encontra em torno de $0,03 \text{ mol L}^{-1}$, para uma concentração de titulante 1 mol L^{-1} , a constante de dissociação da base a ser titulada, será:

$$K_b < 3,333 \times 10^{-9} \text{ L mol}^{-1} \text{ ou } pK_b > 8,48$$

No caso da hidrólise de sais de ácidos fracos, tem-se:



sendo a constante de hidrólise dada pela equação:

$$K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{[OH^-] \times [HA]}{[A^-]} \quad (35)$$

e como $[A^-] \approx [M^+A^-] \approx 0,03 \text{ mol L}^{-1}$, e no equilíbrio $[OH^-] = [HA] \approx 1 \times 10^{-5}$, já que o pH inicial deve ser menor que nove, tem-se:

$$K_a > 3,0 \times 10^{-6} \text{ L mol}^{-1} \text{ ou } pK_a < 5,52$$

Assim, pode-se titular com ácido clorídrico, sais de ácidos fracos que sofrem hidrólise alcalina, desde que o pK_a do ácido fraco do qual provém o ânion, esteja entre 3,0 e 5,5. A Fig. 15 mostra as curvas de T.T.C. obtidas para a titulação de bases fracas em solução aquosa, onde a titulação potenciométrica não é aplicável, como acetato ($pK_b = 9,25$)^[25], azoteto ($pK_b = 9,28$)^[25] e benzoato ($pK_b = 9,81$)^[25], sendo os resultados apresentados na Tabela 9.

A limitação da força da base, pode ser contornada, pela transformação da base forte em uma base mais fraca. Uma maneira, por exemplo, seria o tratamento da solução de base forte com solução de ácido acético, antes da adição da Formalina. A curva correspondente a titulação de carbonato de sódio depois de tratada com solução de ácido acético é mostrada na Fig. 15.

Tabela 9: Resultados obtidos da titulação de substâncias básicas usando Formalina diluída em água (1 + 1) como indicador termométrico.

Substâncias básicas	Quantidade encontrada ÷ Quantidade presente (EDPR%)*
Benzoato de sódio	0,98 ± 0,04 (3,7)
Acetato de sódio	1,01 ± 0,04 (3,8)
Azoteto de sódio	0,99 ± 0,04 (4,4)
Carbonato de sódio	1,97 ± 0,08 (4,0)

* Estimativa do desvio padrão relativo para 7 determinações, calculado como descrito no apêndice 1.

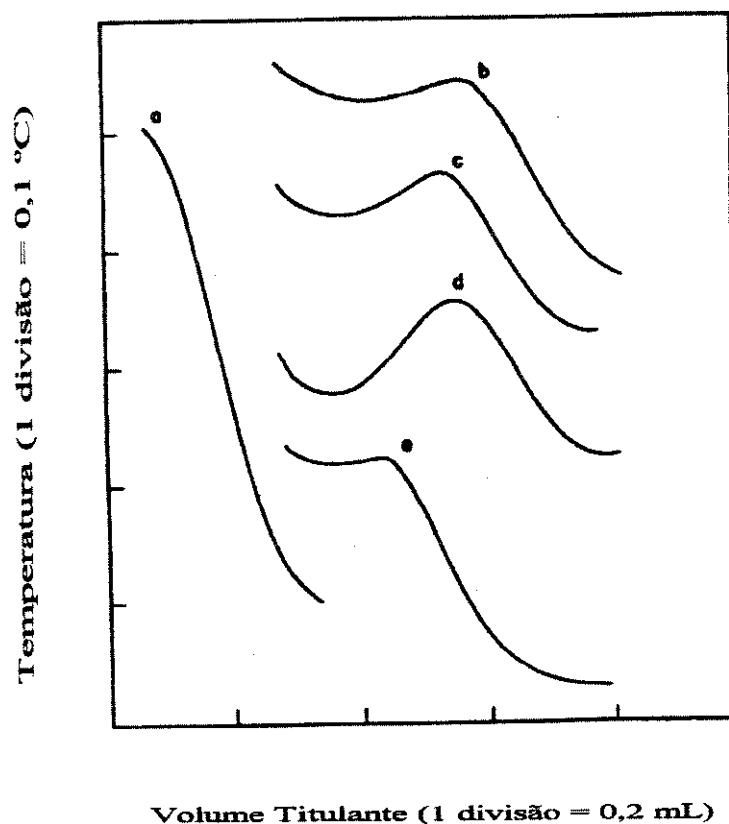


Fig. 15 Curvas de T.T.C da titulação de substâncias básicas com solução aquosa de HCl 0,997 mol L⁻¹, usando Formalina diluída em água, 1 + 1. a. Branco; b. Benzoato de sódio (40,38 mg); c. Acetato de sódio (47,81 mg); d. Azoteto de sódio (16,75 mg); e. Carbonato de sódio (5,19 mg), tratado com 1 mL de ácido acético 1 mol L⁻¹.

Paraformaldeído como indicador termométrico

Para otimizar as titulações termométricas usando o paraformaldeído como indicador, verificou-se que quantidade do mesmo, apresentava um sinal pronunciado na curva de T.T.C., de modo que a relação entre o calor referente a reação indicativa e o devido a reação determinativa, fosse o maior possível. A Fig. 16, mostra um gráfico relacionando o decréscimo de temperatura observado quando base era adicionada à suspensão do polímero em água, em função da quantidade de paraformaldeído utilizada como indicador termométrico.

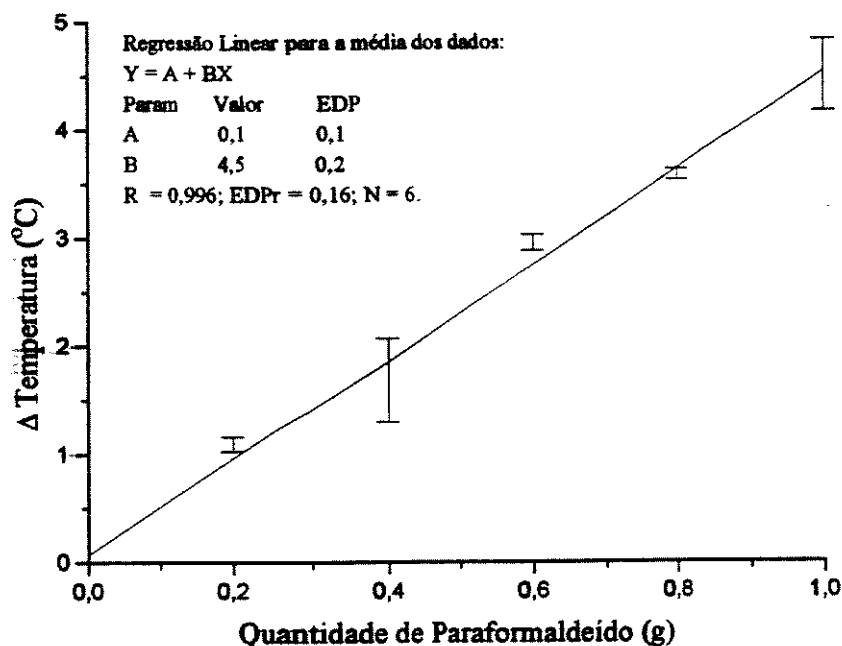


Fig. 16 Gráfico da variação de temperatura observada nas curvas de T.T.C. da Fig. 6, em função da quantidade de paraformaldeído, usada como indicador.

Na Fig. 16, observa-se uma certa linearidade entre o sinal endotérmico obtido nas curvas de T.T.C. e a quantidade de paraformaldeído usada como indicador. Então, procurou-se o utilizar nas aplicações do paraformaldeído (P.F.) como indicador termométrico, uma massa em torno de 0,35 - 0,55 g, levando em consideração além da relação entre o sinal da reação indicativa e o da determinativa, o aspecto econômico de custo do indicador.

Também procurou-se verificar a influência do solvente utilizado no meio reacional das titulações termométricas do paraformaldeído como indicador. As figuras 17 e 18, mostram as curvas de T.T.C. obtidas neste estudo. Nestas figuras, pode-se observar que a maioria dos solventes estudados não afetam o sinal endotérmico, com exceção do metanol e solução aquosa concentrada de cloreto de guanidina. Isto já era de se esperar, uma vez que estas substâncias são utilizadas como estabilizantes da Formalina. Vale ressaltar, que o sinal exotérmico obtido em meio de cloreto de guanidina reforça a hipótese da reação desta substância com o polímero.

Por outro lado, observa-se na Fig. 17, que a água usada como solvente do titulante influenciava no sinal de alguns solventes, pois o calor de dissolução da mesma, em

dimetil sulfoxido (DMSO) e metanol (MeOH) era fortemente exotérmico. Por isto, estudou-se estes efeitos térmicos, usando isopropanol como solvente do titulante. A Fig. 18 mostra que os mesmos fenômenos são observados.

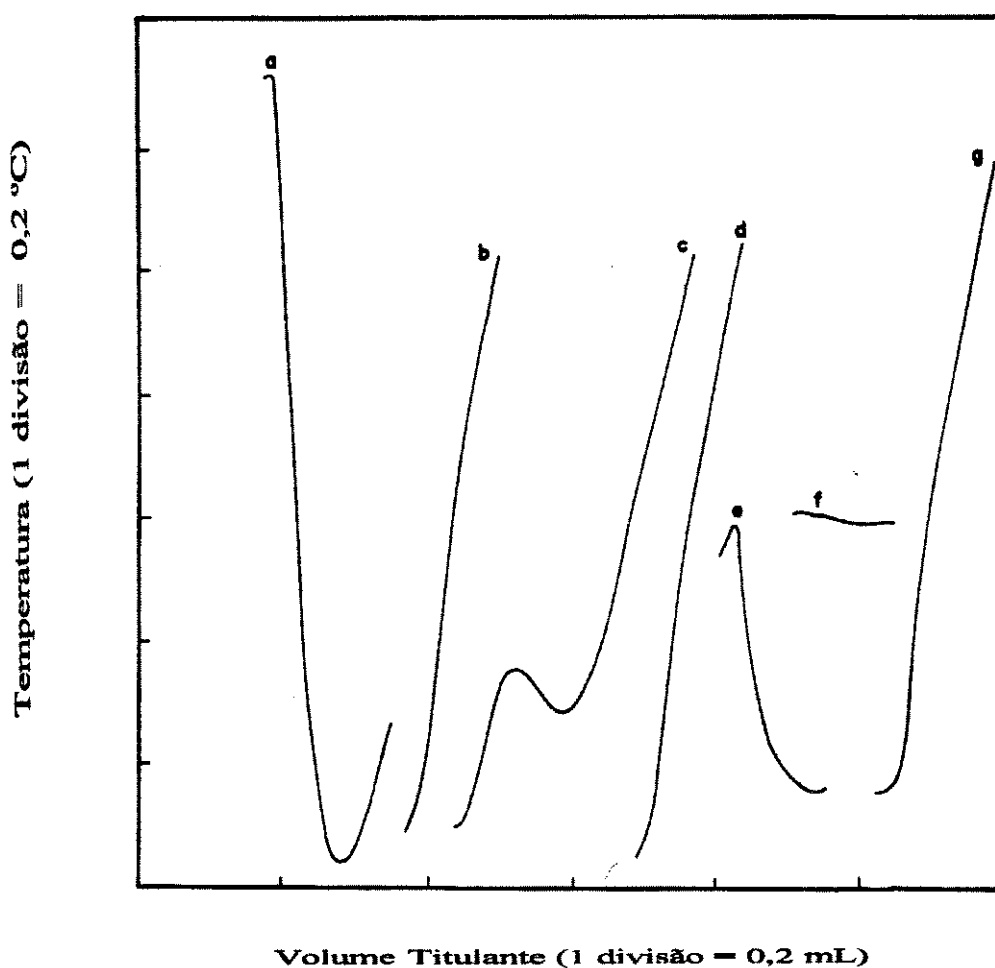


Fig. 17 Curvas de T.T.C. da adição de solução aquosa de hidróxido de sódio 1 mol L^{-1} , à diferentes solventes. Volume de solvente: 10 mL . a. DMSO + $0,3 \text{ g P.F.}$; b. DMSO; c. MeOH + $0,3 \text{ g P.F.}$; d. MeOH; e. DMFA + $0,3 \text{ g P.F.}$; f. H_2O ; g. Cloreto de Guanidina 6 mol L^{-1} + $0,3 \text{ g P.F.}$ Todas são titulações "branco".

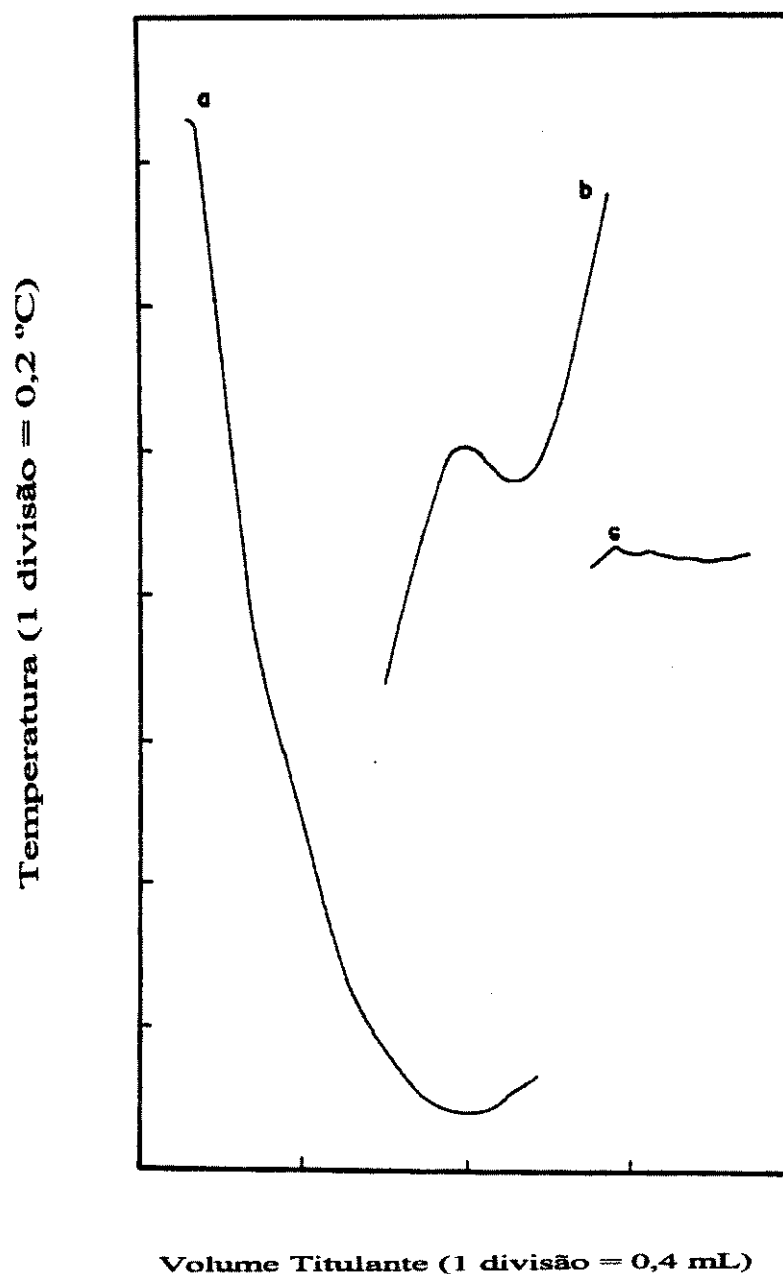


Fig. 18 Curvas de T.T.C. da adição de solução de hidróxido de potássio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, em isopropanol, à diferentes solventes. Volume de solvente: 10 mL. a. DMSO + 0,3 g P.F.; b. MeOH + 0,3 g P.F.; c. DMSO. Todas são titulações "branco".

Estes fatos são bastantes interessantes, evidenciando que o paraformaldeído não altera as propriedades do meio em que se realiza a T.T.C..

Titulação de Substâncias Ácidas Solúveis em água, usando Paraformaldeído como indicador

Da mesma maneira que com a Formalina, procurou-se utilizar o paraformaldeído como indicador termométrico na titulação de substâncias ácidas de elevado pK_a . A Fig. 19 mostra as curvas de T.T.C. obtidas para estas titulações, sendo os resultados apresentados na Tabela 10.

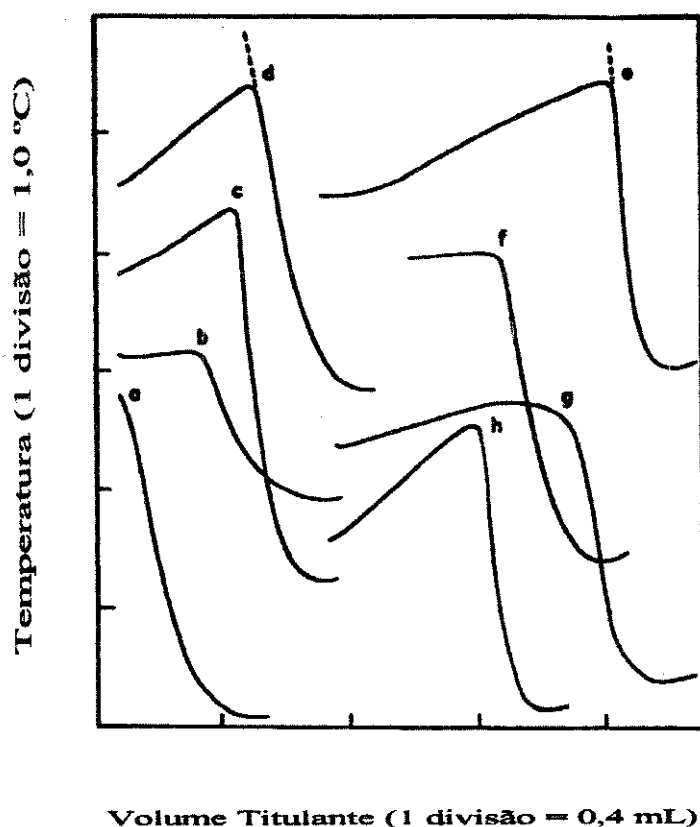


Fig. 19 Curvas de T.T.C. obtidas na titulação de substâncias ácidas solúveis em água, com solução aquosa de hidróxido de sódio $0,972 \text{ mol L}^{-1}$, usando 0,54-0,56 g de paraformaldeído como indicador termométrico. a. Branco; b. Ácido bórico (15,60 mg); c. Biftalato de potássio (74,62 mg); d. Ácido fosfórico (18,80 mg); e. Nitrato de amônio (73,19 mg); f. Cloridrato de L-Arginina (18,80 mg); g. Cloridrato de L-Lisina (70,58 mg); h. Cloridrato de L-Histidina (47,48 mg).

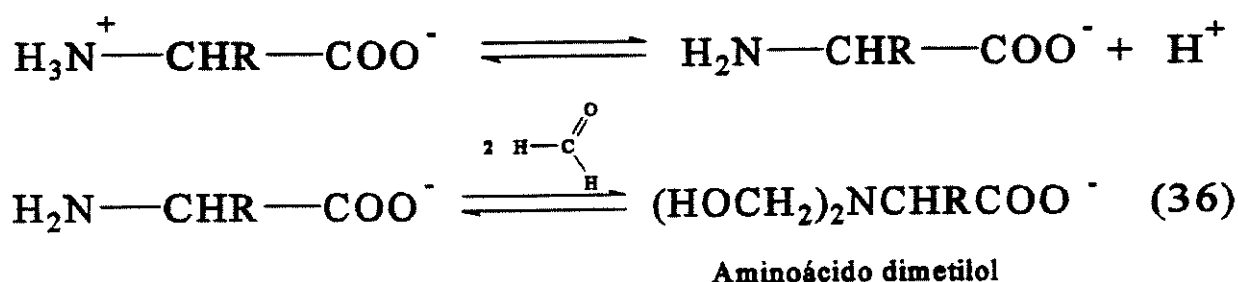
Tabela 10: Resultados obtidos nas titulações de substâncias ácidas solúveis em água, usando paraformaldeído como indicador termométrico.

Substâncias ácidas	Quantidade encontrada ÷ Quantidade presente (EDPR %)*
Biftalato de potássio	1,01 ± 0,02 (2,2)
Ácido fosfórico	2,01 ± 0,04 (1,9)
Nitrato de amônio	0,98 ± 0,01 (1,3)
Ácido bórico	1,00 ± 0,04 (4,0)
Cloridrato de L-Lisina	1,95 ± 0,04 (2,1)
Cloridrato de L-Arginina	0,98 ± 0,02 (2,1)
Cloridrato de L-Histidina	1,98 ± 0,04 (2,1)

* Estimativa do desvio padrão relativo para 7 determinações, calculado como descrito no apêndice 1.

É interessante ressaltar a titulação do ácido bórico em solução aquosa ($pK_{a(1)} = 9,14$; $pK_{a(2)} = 12,74$; $pK_{a(3)} = 13,80$)^[25], pois ela é geralmente mencionada, como exemplo, onde a titulação termométrica convencional é superior a titulação potenciométrica^[26]. As curvas de titulação potenciométrica deste composto não apresentam uma inflexão definida no ponto final, devido a sua baixa constante de acidez. No caso, foi mostrado que esta titulação também é possível por T.T.C. usando o paraformaldeído como indicador termométrico.

Outro fato interessante, foram as titulações de aminoácidos, pois o formaldeído libera o H^+ de seus grupos ácidos, cujo pK é muito alto, de acordo com a reação^[27]:



Assim, o paraformaldeído na titulação de aminoácidos apresenta uma dupla função, o de propiciar o meio adequado para a titulação, além de ser o indicador da mesma.

Titulação de Substâncias Ácidas pouco Solúveis em água, usando Paraformaldeído como indicador

O emprego de tensoativos na solubilização de substâncias pouco solúveis em água, foi investigado por Underwood^[28], Pellizetti e Pramauro^[29]. Eles mostraram que era possível titular amostras ácidas solubilizadas em detergente catiônico e as básicas em detergente aniônico.

Um ponto importante nesta titulação, é que o sistema micelar, além de providenciar a solubilização da amostra, pode provocar alterações no pK das mesmas, tornando-as até mais fortes. Contudo, as primeiras aplicações destas titulações, mostraram-se insatisfatórias. O método empregado, o potenciométrico, mostrou que a resposta do eletrodo de vidro nas medidas de pH, eram instáveis e lentas no meio do tensoativo, sendo os melhores resultados obtidos com o uso de indicadores visuais, tal como a fenolftaleína.

A aplicação do método termométrico neste tipo de titulação, foi proposta por Shukla e Meites^[30], onde os resultados foram bastante satisfatórios. No entanto, a técnica empregada, a titulação termométrica, exigia uma série de cuidados, como o uso de sistema adiabático para isolar a amostra do ambiente, a fim de evitar as trocas de calor, além de ser necessário que o titulante e o titulado estivessem na mesma temperatura, já que as variações de temperatura durante a reação, eram da ordem de 0,01 - 0,1 °C.

No caso, o método catalítico sugerido, usando o paraformaldeído como indicador termométrico, apresentou algumas vantagens em relação ao convencional. A variação de temperatura no ponto final foi cerca de dez a cem vezes superior a técnica convencional, desta maneira foi desnecessário as precauções anteriormente citadas.

A Fig. 20 mostra as curvas de T.T.C. obtidas na titulação de substâncias ácidas pouco solúveis em água, sendo os resultados apresentados na Tabela 11. Estas titulações foram realizadas comparativamente tanto em meio micelar como em meio aquoso, somente.

O agente tensoativo utilizado na solubilização das amostras ácidas foi o detergente catiônico, cetremide, numa concentração em torno de 0,05 mol L⁻¹. Esta concentração foi preferível, pois testes qualitativos com concentrações superiores, 1 mol L⁻¹, mostraram uma tendência a coagulação do paraformaldeído e da amostra, o que dificultava a titulação. Isto possivelmente ocorria, pois o excesso de detergente, acabava adsorvendo nas partículas de cargas opostas a sua, tal como o ânion do ácido.

É importante mencionar o aspecto ambiental deste tipo de sistema, pois em geral, estas titulações são realizadas em meio de solventes orgânicos de alto grau de toxidez, como tetracloreto de carbono, tolueno, dentre outros. Estes solventes são dificilmente absorvidos pelo ambiente, e o seu tratamento apresenta um alto custo. O uso de detergentes biodegradáveis pode ser uma solução para diminuir este problema.

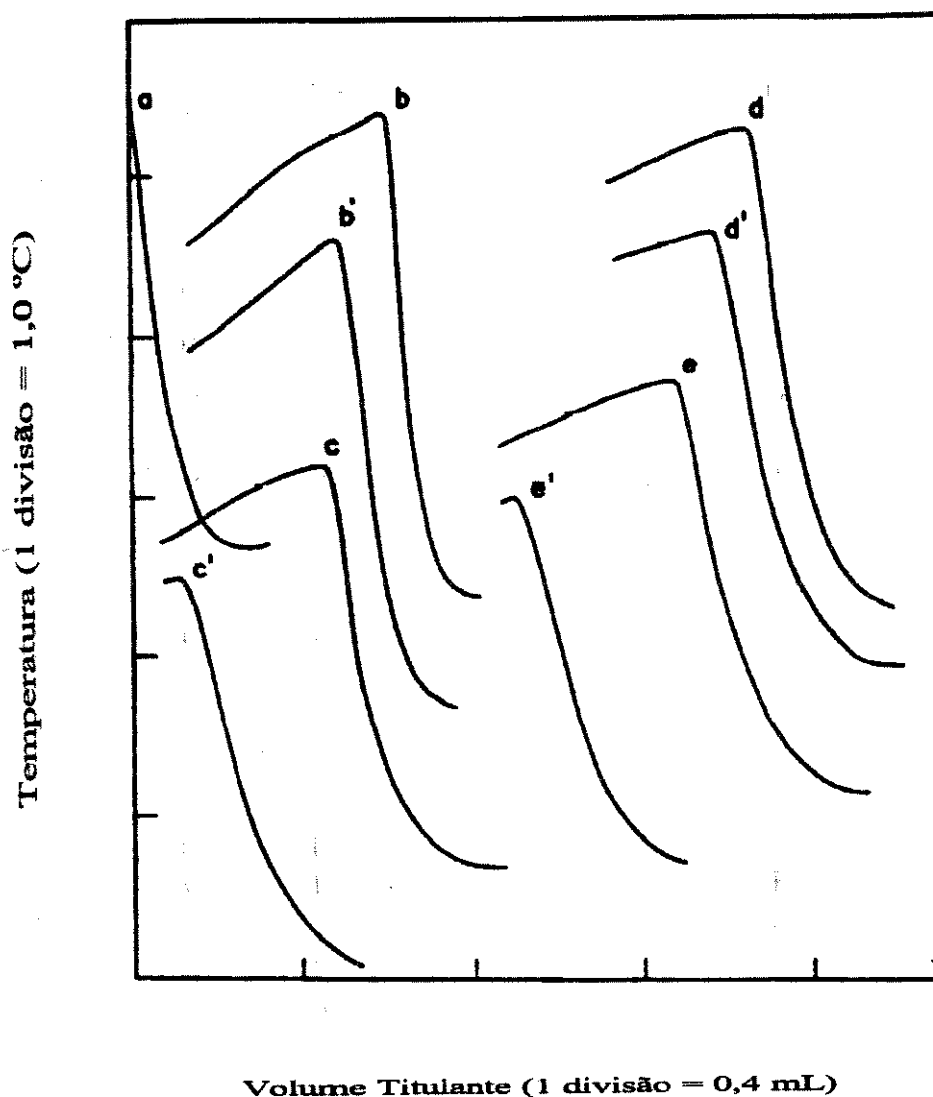


Fig. 20 Curvas de T.T.C. obtidas na titulação de ácidos pouco solúveis na presença e ausência de tensoativo catiônico, empregando 0,54-0,56 g paraformaldeído como indicador termométrico. Titulante: Solução aquosa de hidróxido de sódio 0,972 mol/L. Curvas a - e: Solvente, 10 mL de solução aquosa de cetremide 0,04-0,06 mol L⁻¹. a. Branco; b. Ácido benzóico (62,23 mg); c. Ácido cinâmico (63,94 mg); d. *o*-Nitrofenol (43,75 mg); e. Ácido nonanóico (59,77 mg). Curvas a' - e': Solvente, 10 mL de água. a'. Branco; b'. Ácido benzóico (61,88 mg); c'. Ácido cinâmico (57,46 mg); d'. *o*-Nitrofenol (49,94 mg); e'. Ácido nonanóico (53,95 mg).

Tabela 11: Resultados obtidos da titulação de ácidos pouco solúveis em meio aquoso, na presença e ausência de tensoativo catiônico, usando paraformaldeído como indicador termométrico.

Substância Ácidas pouco solúveis em água	Quantidade encontrada ÷ Quantidade presente (EDPR %)*	
	Ausência de cetremide	Presença de cetremide
Ácido benzóico	0,77	1,00 ± 0,03 (3,1)
Ácido cinâmico	0,17	1,02 ± 0,03 (3,0)
<i>o</i> -Nitrofenol	0,62	0,98 ± 0,04 (3,9)
Ácido Nonanóico	0,14	1,04 ± 0,03 (3,2)

* Estimativa do desvio padrão relativo para 7 determinações, calculada como descrito no apêndice 1.

Titulação de Precipitação, usando Paraformaldeído como indicador

A volumetria de precipitação está baseada, como o nome indica, em reações de formação de compostos pouco solúveis. Esta metodologia foi aplicada nas titulações de metais alcalino terrossos com solução aquosa de carbonato de sódio, pois em geral, os carbonatos deste grupo apresentam uma baixa solubilidade. O princípio envolvido nestas T.T.C., usando paraformaldeído como indicador termométrico, pode ser resumido pelas seguintes reações:



Depois da precipitação do íon metálico, reação (37), o ânion do titulante sofreria hidrólise, reação (38), gerando os íons hidroxila necessários para catalisar a reação de despolimerização do paraformaldeído, a qual indicaria o ponto final da titulação.

Os primeiros estudos realizados na titulação do íon Ca^{++} com a solução aquosa de carbonato de sódio, mostraram que o ponto final indicado pelo paraformaldeído, ocorria

antes de completada a titulação (vide Fig. 22, curva b). Algumas observações, levaram a acreditar, que este fato, provavelmente seja devido a um problema cinético, pois além da solubilidade do carbonato de sódio em água ser pequena ($K_{ps} = 4,8 \times 10^{-9}$)^[25], foi observado que havia a formação do precipitado, após a indicação do ponto final e dissolução do paraformaldeído. Em geral, as titulações de precipitação, devem-se processar quantitativamente e com reações que se completem em um tempo relativamente curto, caso contrário, se a reação de precipitação possuir uma baixa velocidade, ela teria de ser conduzida muito lentamente para assegurar o estabelecimento do equilíbrio de solubilidade^[31]. Frequentemente, a adição de álcool ou acetona ao meio reacional, resolve este problema, pois estes compostos diminuem ainda mais a solubilidade do sal metálico e consequentemente, ocorre um aumento na velocidade de precipitação^[31].

A proporção ótima de etanol-água utilizada como solvente do titulado (Ca^{++}) é mostrada na Fig. 21. Neste caso, supõe-se que acima desta proporção a velocidade de precipitação do carbonato de cálcio é suficientemente alta para ocorrer antes da reação indicativa.

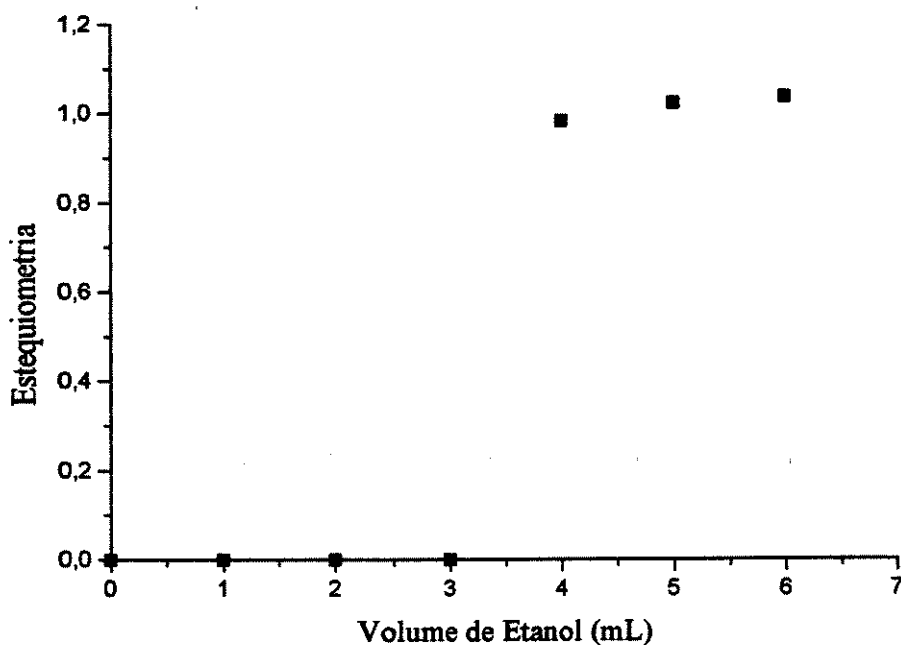


Fig. 21 Gráfico mostrando a variação de estequiometria, na titulação de precipitação de 14,36 mg de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, com solução aquosa de carbonato de sódio $0,100 \text{ mol L}^{-1}$, na presença de diferentes quantidades de etanol, num volume total de 10 mL de solução aquosa. Massa de paraformaldeído usada como indicador: 0,34-0,36 g.

Como pode ser observado no gráfico anterior, na proporção de 1 + 1 de etanol-água, a titulação do íon Ca^{++} com solução aquosa de carbonato de sódio foi realizada sem problemas. Esta proporção foi adotada para as demais titulações dos outros metais alcalinos terrosos. A Fig. 22 mostra as curvas de T.T.C., sendo os resultados apresentados na Tabela 12.

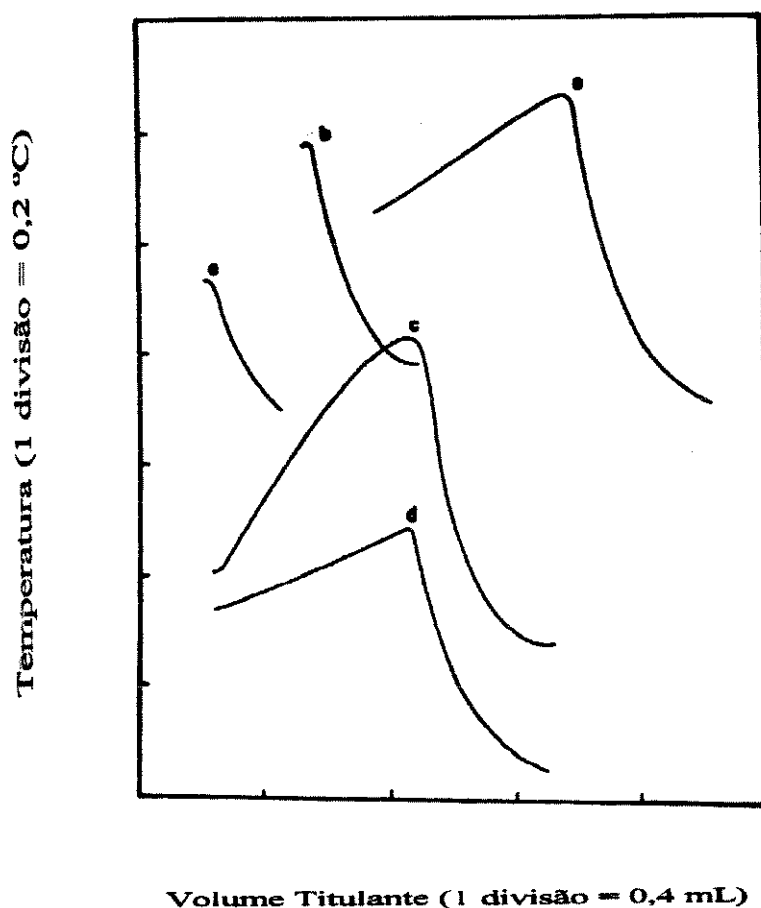


Fig. 22 Curvas de T.T.C. obtidas na titulação de metais alcalino terrosos com solução aquosa de carbonato de sódio $0,100 \text{ mol L}^{-1}$, usando $0,34\text{--}0,36 \text{ g}$ de paraformaldeído como indicador termométrico. Solvente titulado: Curvas a, c, d e e, $5 \text{ mL EtOH} + 5 \text{ mL H}_2\text{O}$ e curva b, $10 \text{ mL H}_2\text{O}$. a. Branco; b. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($14,35 \text{ mg}$); c. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($14,35 \text{ mg}$); d. $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($16,22 \text{ mg}$); e. $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($15,45 \text{ mg}$).

Tabela 12: Resultados obtidos na titulação de metais alcalinos terrosos por volumetria de precipitação, usando paraformaldeído como indicador termométrico.

Substância	Quantidade encontrada ÷ Quantidade presente (EDPR %)*
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$1,03 \pm 0,02$ (1,5)
$\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$0,99 \pm 0,02$ (2,0)
$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$0,99 \pm 0,02$ (1,6)

* Estimativa do desvio padrão relativo para 7 determinações, calculado como descrito no apêndice 1.

Nestas titulações de precipitação foi necessário deixar um tempo de 10 min para aclimação da mistura etanol-água com a temperatura ambiente, pois o calor de dissolução desta mistura é muito exotérmico, o que poderia prejudicar as T.T.C. neste meio, usando o paraformaldeído como indicador.

Titulação Complexométrica, usando Paraformaldeído como indicador

As titulações complexométricas estão baseadas na formação de complexos internos hidrossolúveis e não dissociados, com compostos que fixam os íons metálicos. O composto mais importante utilizado como agente complexante é o sal dissódico do EDTA, o qual é um composto tetraácido, onde os correspondentes valores de pK são: 2,0, 2,7, 6,2 e 10,3^[32]. Por esta razão, este composto complexa os íons metálicos em determinadas condições de pH, sendo o ponto final indicado por mudanças de coloração associadas com indicadores metalocrômicos, que são compostos que formam complexos coloridos com os íons metálicos, onde estes complexos são menos estáveis do que os formados com o EDTA.

Recentemente, uma nova proposta foi sugerida, o uso de EDTA "totalmente neutralizado" como agente titulante. No caso, a hidrólise deste composto, provoca um aumento pronunciado no pH do meio reacional após o ponto estequiométrico, esta elevação no pH pode ser monitorada por potenciometria, com eletrodo de vidro, ou com o uso de indicadores visuais, tal como a fenolftaleína, assim, o ponto final da titulação poderia ser determinado^[33]. A reação que ocorre é a seguinte:



onde $K_4 = 5,5 \times 10^{-11} \text{ mol L}^{-1}$ [34] e $K_h = 1,82 \times 10^{-4} (\text{mol L}^{-1})^2$.

O EDTA quando "totalmente neutralizado" é acentuadamente alcalino devido à hidrólise, porém, durante uma titulação complexométrica o íon metálico interagindo fortemente com EDTA^{-4} , reverte a reação anterior [33].

Desta maneira, procurou-se aplicar a metodologia do EDTA "totalmente neutralizado" nas T.T.C. do paraformaldeído como indicador. A Fig. 23 mostra as curvas de T.T.C. obtidas na titulação de vários íons metálicos, sendo os resultados apresentados na Tabela 13.

A desvantagem deste tipo de titulação é a sua falta de seletividade em relação ao procedimento convencional, onde com o ajuste de pH pode-se titular um ou outro íon metálico. Contudo, em alguns casos é possível resolver este problema pelo uso de agentes mascarantes. Um exemplo desta estratégia foi a titulação do íon Cd^{++} na presença do íon Hg^{++} , onde este último é mascarado com $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. O tiosulfato forma um complexo com o Hg^{++} ($\text{Hg}(\text{S}_2\text{O}_3)^{-2}$, $K_{\text{int}} = 3,6 \times 10^{-30}$) [35], mais estável do que com o EDTA^{-4} (HgEDTA^{-2} , $K_{\text{int}} = 7,1 \times 10^{-23}$) [35], não permitindo assim, a titulação do mesmo por este último.

Tabela 13: Resultados obtidos da titulação de íons metálicos com EDTANa_4 empregando paraformaldeído como indicador termométrico.

Substâncias	Quantidade encontrada ÷ Quantidade presente (EDPR %)*
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$1,02 \pm 0,06$ (5,8)
AlCl_3	$1,03 \pm 0,05$ (4,8)
$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$0,99 \pm 0,05$ (5,1)
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$0,98 \pm 0,07$ (6,8)
$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$1,00 \pm 0,03$ (3,0)
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$1,02 \pm 0,04$ (4,1)
HgCl_2	$1,05 \pm 0,04$ (4,4)
$\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$	$1,01 \pm 0,05$ (5,1)
$\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$ na presença de HgCl_2 **	$1,02 \pm 0,03$ (2,9)

* Estimativa do desvio padrão relativo para 7 determinações, calculado como descrito no apêndice 1.

** O íon Hg^{++} foi mascarado com 3 mL de solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

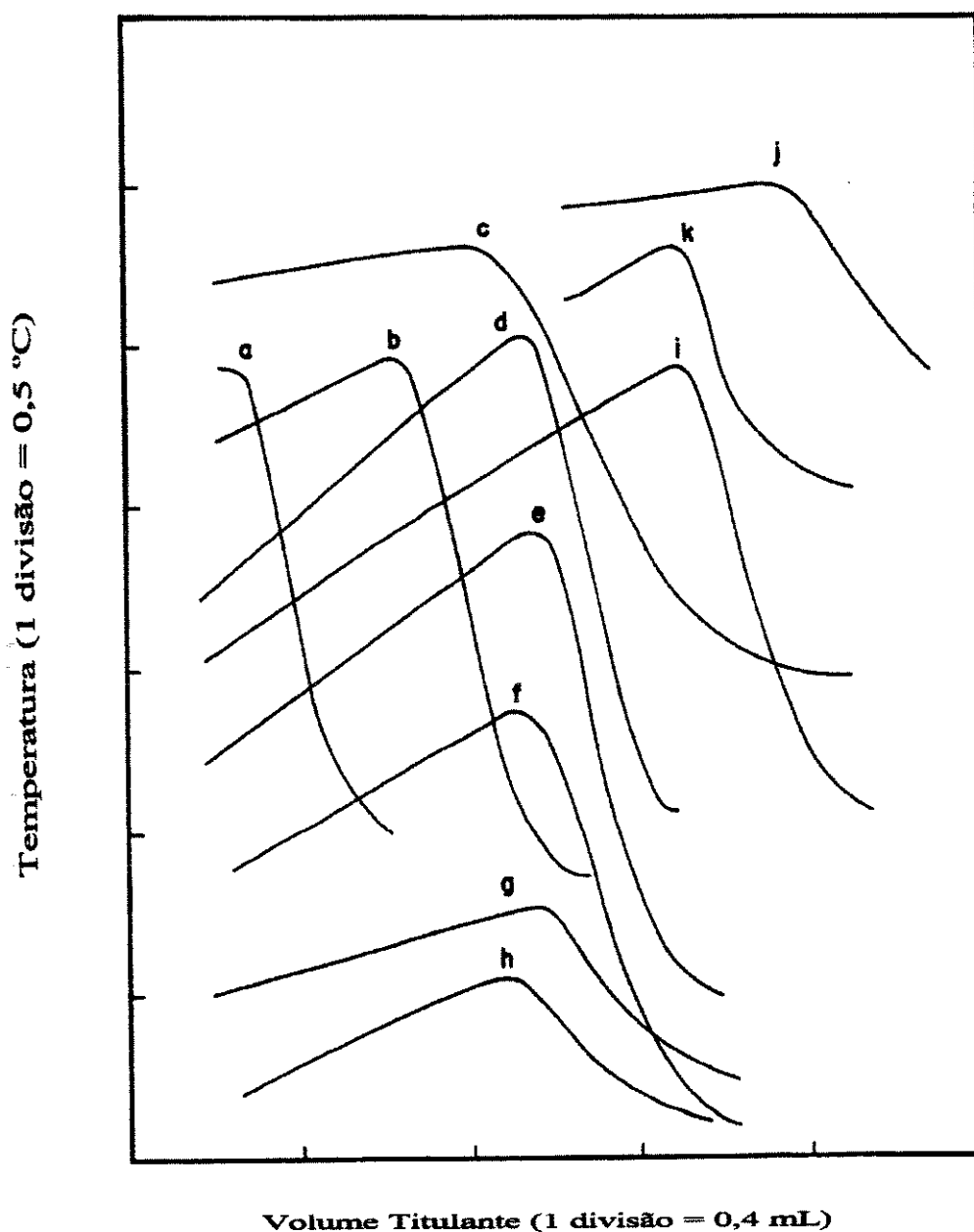


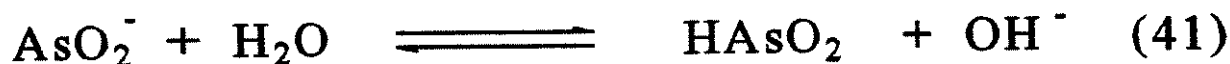
Fig. 23 Curvas de T.T.C. obtidas na titulação de íons metálicos com solução aquosa de EDTA Na_4 $0,0969 \text{ mol L}^{-1}$, usando $0,34\text{--}0,36 \text{ g}$ de paraformaldeído como indicador termométrico. a. Branco; b. $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($10,13 \text{ mg}$); c. AlCl_3 ($6,74 \text{ mg}$); d. $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($10,85 \text{ mg}$); e. $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($14,67 \text{ mg}$); f. $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($12,21 \text{ mg}$); g. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($15,50 \text{ mg}$); h. HgCl_2 ($5,46 \text{ mg}$); i. $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$ ($24,47 \text{ mg}$); j. $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$ ($5,14 \text{ mg}$) + HgCl_2 ($5,46 \text{ mg}$); k. $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$ ($5,14 \text{ mg}$) + HgCl_2 ($5,46 \text{ mg}$) + 3 mL de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ para mascarar o Hg^{++} .

Titulação Redox, usando Paraformaldeído como indicador

Neste último exemplo de aplicação da técnica termométrica com ponto final detectado cataliticamente, usando paraformaldeído como indicador, procurou-se estudar a sua viabilidade nas titulações de oxi-redução. O sistema sugerido neste estudo, foi a reação entre iodo e arsenito, a qual ocorre segundo a equação^[32]:



No caso, o arsenito foi empregado como titulante, pois ele sofre hidrólise alcalina de acordo com a reação:



Inicialmente, tentou-se utilizar somente a hidrólise do íon arsenito para gerar os íons hidroxila necessários para catalisar a despolimerização do paraformaldeído, porém, isto conduzia a resultados errados, pois os íons H^+ que eram produzidos durante a reação de oxi-redução, eram titulados pela solução de arsenito. Além disto, a hidrólise do íon arsenito não era muito acentuada, fazendo com que a curva de T.T.C. fosse arredondada nas imediações do ponto final (vide curva b, Fig.24), o que dificultava a sua determinação. A estratégia adotada para resolver este problema foi preparar a solução do titulante com uma quantidade de hidróxido de sódio correspondente a três vezes a concentração do arsenito em mol L^{-1} . Assim, os 3 moles de íons H^+ produzidos na reação redox seriam imediatamente consumidos pelos 3 moles de íons OH^- presentes no titulante, favorecendo também a indicação do ponto final, já que uma alcalinidade maior do titulante facilitaria a despolimerização do paraformaldeído. A Fig. 24 mostra as curvas de T.T.C. obtidas, sendo os resultados apresentados na Tabela 14.

Tabela 14: Resultados obtidos na titulação de oxi-redução de iodo com arsenito de sódio, usando paraformaldeído como indicador termométrico.

Substância	Quantidade encontrada ÷ Quantidade presente (EDPR %)*	
	Ausência de NaOH no titulante	Presença de NaOH no titulante
Iodo	3,3	1,002 ± 0,007 (0,7)

* Estimativa do desvio padrão relativo para 7 determinações, calculado como descrito no apêndice 1.

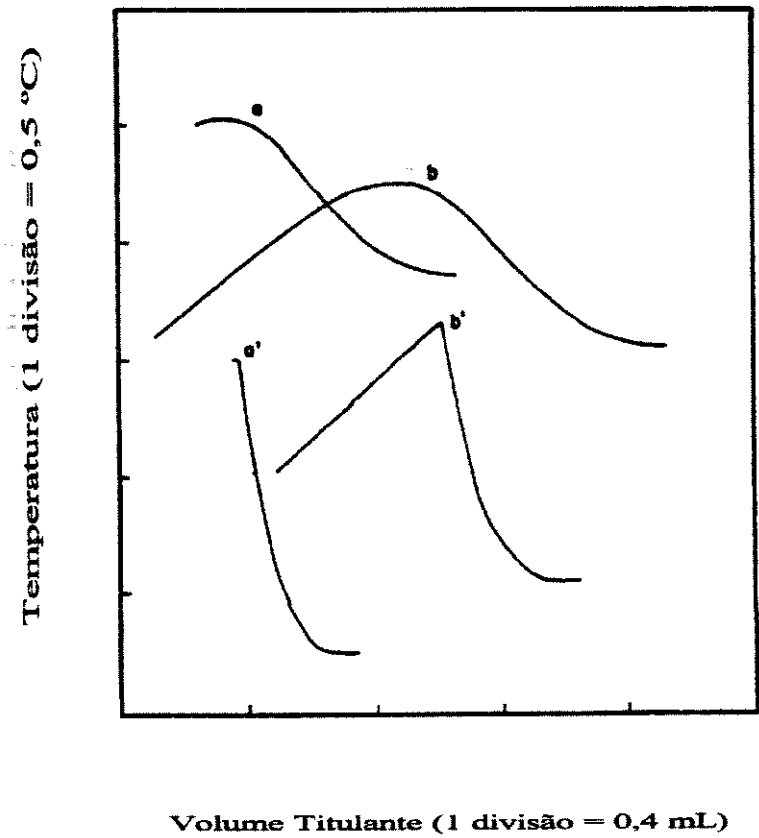


Fig. 24 Curvas de T.T.C. obtidas na titulação de iodo usando 0,34-0,36 g de paraformaldeído como indicador termométrico. Titulante das curvas a - b: Solução aquosa de NaAsO₂ 0,100 mol L⁻¹. a. Branco; b. I₂ (10,50 mg); Titulante das curvas a' - b': Solução aquosa de NaAsO₂ 0,100 mol L⁻¹ misturada com Solução aquosa de NaOH 0,300 mol L⁻¹. a'. Branco; b'. I₂ (12,32 mg).

Um fator importante a ser mencionado, é que soluções alcalinas ou fortemente ácidas de arsenito de sódio são instáveis, devido a lenta oxidação do arsenito a arsenato pelo oxigênio do ar^[31]. Desde que as soluções de arsenito empregadas nas T.T.C. redox eram fortemente alcalinas, procurou-se estudar a sua estabilidade para um prazo de um mês de estocagem. A Tabela 15 mostra o resultado obtido.

Tabela 15: Resultado obtido no estudo da estabilidade da Solução alcalina de Arsenito de sódio em relação a sua decomposição pelo oxigênio do ar.

Tempo (dias)	Concentração (mol L ⁻¹)
0	0,0994 ± 0,0002*
7	0,0992 ± 0,0002
30	0,0988 ± 0,0003

* Estimativa do desvio padrão para 3 determinações, calculado como descrito no apêndice 1.

Como pode ser verificado na Tabela 15, as soluções alcalinas de arsenito de sódio não apresentam um decréscimo significativo na sua concentração para um mês de armazenamento, podendo então serem utilizadas sem problemas.

Vale ressaltar que titulações iodométricas não são realizadas em meio alcalino pois o iodo pode ser convertido neste meio a iodeto, hipiodito ou iodato^[36], de acordo com a reação:



Neste estudo termométrico observou-se que isto não ocorre num tempo apreciável, não prejudicando a T.T.C. sugerida.

Outro fator que poderia influenciar a T.T.C. redox proposta, seria uma alcalinidade deficiente ou excessiva da solução titulante de arsenito de sódio. Então, verificou-se o comportamento da estequiometria da reação entre o arsenito e o iodo para uma variação na alcalinidade da solução de -10% a +10%. A Fig. 25 mostra o gráfico referente a este estudo. Através dele, pode-se concluir que uma variação na concentração de hidróxido de sódio presente na solução de arsenito de sódio $0,100 \text{ mol L}^{-1}$, em cerca de $\pm 5\%$, não influencia apreciavelmente nos resultados para a titulação entre o arsenito e iodo.

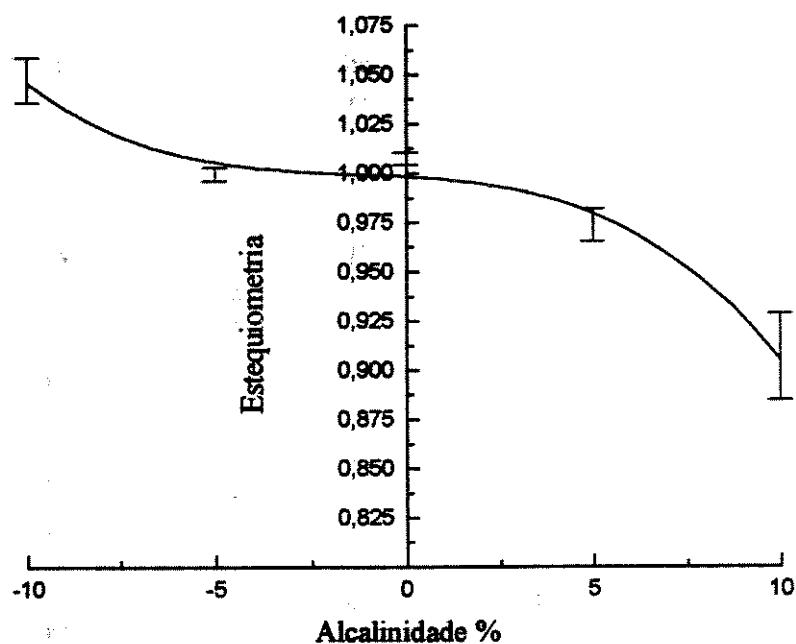


Fig. 25 Gráfico mostrando o comportamento da estequiometria da reação entre arsenito e iodo, para uma alcalinidade deficiente ou excessiva da solução titulante de arsenito de sódio. O ponto zero na abscissa, corresponde a solução de arsenito de sódio $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ misturada com solução aquosa de hidróxido de sódio $0,300 \text{ mol L}^{-1}$.

Referências

- [1] DELÉPINE, M. M. "Amines et Amides Dérivés des Aldéhydes - Chapitre II. Aldéhyde Formique". *Ann. Chim. et de Phys. (Paris)*, **15**, 7^a série, 548, Décembre 1898.
- [2] SIKES, P. *Guia de Mecanismos da Química Orgânica*. Rio de Janeiro: Ao Livro Técnico S. A., 1969: 184, 189-190.
- [3] GAÁL, F. F., AVRAMOVIĆ, B. Dj. and VAJGAND, V. J. "Application of the Aldehyde Reactions for the Endpoint Detection in the Catalytic Thermometric Titration of Acids". *Microchem. J.*, **27** (2), 231-239, June 1982.
- [4] SEYMOUR, R. B. and KAUFFMAN, G. B. "Products of Chemistry - Formaldehyde: A Simple Compound with Many Uses". *J. Chem. Educ.*, **69** (6), 457-458, June 1992.
- [5] WALKER, F. "Some Properties of Anhydrous Formaldehyde". *J. Am. Chem. Soc.*, **55** (7), 2821-2826, July 1933.
- [6] GILMAN, H. *Organic Chemistry - An Advanced Treatise*. Second edition, New York: John Wiley & Sons, Inc., 1969. 2 v., v. 1: 1046-1047.
- [7] KIRK-OTHMER. *Encyclopedia of Chemical Technology*. Third edition. New York: John Wiley & Sons, 1980. 24 v. and supplement, v. 11: 244.
- [8] ULLMANN'S. *Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Fifth edition. New York: VCH Publishers, 1988. A28v. and B8 v., v. A11: 635-636.
- [9] *Chem. Abst.*, **89** (20), 179541 q, November 1978.
- [10] KALLEN, R. G. and JENCKS, W. P. "Equilibria for the Reaction of Amines with Formaldehyde and Protons in Aqueous Solution". *J. Biol. Chem.*, **241** (24), 5864-5878, December 1966.
- [11] ALLINGER, N. L., CAVA, M. P., DE JONGH, D. C., JOHNSON, C. R., LEBEL, N. A. e STEVENS, C. L. *Química Orgânica*. 2ª edição. Rio de Janeiro: Guanabara Dois S. A., 1978: 183-197.
- [12] SILVERSTEIN, R. M., BASSLER, G. C. e MORRIL, T. C. *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*. 3ª edição, Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1979: 65-122.
- [13] ESCHWEILER, W. und GROFSMANN, G. "Studien über Formaldehyd". *Ann. Chem. (Justus Liebigs)*, **Band 258**, 95-110, 1890.
- [14] BARK, L. S. and BARK, S. M. *Thermometric Titrimetry*. Great Britain: Pergamon Press, 1969: 75-79.
- [15] LEVINE, I. N. *Physical Chemistry*. New York: Mc Graw Hill Book Company, 1978: 473-516.
- [16] BOX, G. E., HUNTER, W. G. and HUNTER, J. S. *Statistics for Experimenters - An Introduction to Design, Data Analysis, and Model Building*. New York: John Wiley & Sons, 1978. 653 p.
- [17] ANALYTICAL METHODS COMMITTEE. "Is My Calibration Linear?". *Analyst*, **119** (11), 2363-2366, November 1994.
- [18] WADANO, M., TROGUS, C. und HESS, K. "Kinetische Untersuchungen an wässrigen Formaldehyd-Lösungen". *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **67**, **Band I**, 174-190, Februar 1934.

- [19] GREENHOW, E. J. and SHAFI, A. A. "Ionic Polymerisation as a Means of End-point Indication in Non-aqueous Thermometric Titrimetry - Part VIII. Solvent Effects in the Determination of Polyfunctional Carboxylic Acids and Phenols". *Analyst*, 101 (1203), 421-432, June 1976.
- [20] GREENHOW, E. J. "Catalytic Thermometric Titrimetry". *Chem. Rev.*, 77 (6), 835-854, December 1977.
- [21] GAÁL, F. F., TOPALOV, A. S. and VITÉZ, Zs. J. "Catalytic Thermometric Titrations of the content of some Sulfonamides". *Microchem. J.*, 33 (1), 71-77, February 1986.
- [22] GREENHOW, E. J. and NADJAFI, A. "Determination of the Acidity of Petroleum Bitumens by Catalytic Thermometric Titrimetry". *Anal. Chim. Acta*, 109, 129-138, 1979.
- [23] VAJGAND, V. J. and GAÁL, F. F. "Determination of Tertiary Amines and Salts of Organic Acids in Acetic Acid by Catalytic Thermometric Titration". *Talanta*, 14 (3), 345-351, March 1967.
- [24] MONTGOMERY, D. C. *Design and Analysis of Experiments*. Third edition. New York: John Wiley & Sons, INC, 1991: 649 p.
- [25] WEAST, R. C. *Handbook of Chemistry and Physics*. 69th edition. Boca Raton, Florida: CRC Press, INC, 1988-1989: D163.
- [26] TYRREL, H. J. V. and BEEZER A. E. *Thermometric Titrimetry*. London: Chapman and Hall LTD, 1968: 84.
- [27] LEHNINGER, A. L. *Bioquímica*. São Paulo: Editora Edgard Blucher Ltda, 1976. 4 v., v. 1: 56.
- [28] UNDERWOOD, A. L. "Acid-Base Titrations in Aqueous Micellar Systems". *Anal. Chim. Acta*, 93, 267-273, 1977.
- [29] PELIZZETTI, E. and PRAMAURO, E. "Acid-Base Titrations of Substituted Benzoic Acids in Micellar Systems". *Anal. Chim. Acta*, 117, 403-406, 1980.
- [30] SHUKLA, S. S. and MEITES, L. "Thermometric and other Titrations of Sparingly Soluble Compounds in Aqueous Micellar Media". *Anal. Chim. Acta*, 174, 225-235, August 1985.
- [31] KOLTHOFF, M. and SANDELL, E. B. *Textbook of Quantitative Inorganic Analysis*. Third edition. New York: The Macmillan Company, 1967: 417, 562-563.
- [32] ALEXÉIEV, V. N. *Análisis Cuantitativo*. Segunda reimpressão, Moscou: Editorial Mir, 1988: 419.
- [33] ROSSI, M. V. "Aspectos Teóricos e Experimentais do Uso do EDTA 'Tetraneutralizado' como Titulante em Determinações Complexométricas". Tese de Doutorado: Instituto de Química, Universidade de São Paulo. São Paulo, 1992. 134 p.
- [34] SCHWARZENBACH, G. and ACKERMANN, H. "Komplexone V. Die Äthylendiamin - tetraessigsäure". *Helv. Chim. Acta*, 30, Fasciculus VI, 1798-1804, 1947.
- [35] YATSIMIRSKII, K. B. and VASIL'EV, V. P. *Instability Constants of Complex Compounds*. New York: Consultants Bureau Ltd: 1960: 126, 127, 185.
- [36] VOGEL, A. I. *Química Analítica*. 4ª edição, Rio de Janeiro: editora Guanabara S. A., 1981. 276.

Conclusão

Inicialmente, pode-se concluir, que o sinal endotérmico que ocorria nas curvas de T.T.C. obtidas na adição de álcalis a Formalina diluída em água, era devido a despolimerização de compostos de alto peso molecular (polimetilenoglicóis), enquanto que, o sinal exotérmico obtido nas soluções alcoólicas de formaldeído, era devido a reação de Cannizzaro. Isto acontecia, porque os álcoois (primários e secundários) estabilizam as soluções concentradas de formaldeído formando acetais. Os acetais evitam a precipitação dos polímeros presentes na Formalina e são estáveis a reações com bases, fazendo com que a reação dela com a solução de formaldeído seja direcionada para Cannizzaro. Testes feitos com outros estabilizantes, como cloreto de guanidina, confirmaram estas hipóteses.

Do ponto de vista analítico, dentre os indicadores termométricos estudados, o paraformaldeído, foi o que apresentou mais vantagens. Por ser pouco solúvel ele praticamente não modifica as propriedades do solvente em que a titulação é realizada, o que não ocorre com a maioria dos indicadores termométricos conhecidos, pois estes sendo líquidos, modificam as propriedades do meio reacional prejudicando o planejamento das titulações. Assim, o paraformaldeído pode ser empregado como indicador termométrico em vários solventes, como foi demonstrado no uso de tensoativo catiônico na solubilização de substâncias ácidas pouco solúveis e nas titulações de precipitação de metais alcalino terrosos em meio de etanol-água. Em comparação com a Formalina, as curvas de T.T.C. obtidas com o paraformaldeído foram mais reprodutíveis, além disto, a mudança na temperatura no ponto final foi cerca de cinco vezes maior, para uma massa de paraformaldeído de cerca de 0,5 g. O Paraformaldeído, também apresentou, a vantagem de não sofrer o processo de despolimerização com a diluição em água, o que ocorria com a Formalina. Os estudos mostraram que o sinal endotérmico, só ocorria pronunciadamente com a Formalina, quando esta era diluída em água na proporção de 1 + 1, e que o tempo de meia-vida do sinal nesta condição, era de apenas duas horas a 10 °C, decrescendo com o aumento da temperatura ambiente. Além disto, o paraformaldeído é menos tóxico do que a Formalina e outros indicadores conhecidos, como acrilonitrila.

A técnica de Titulação Termométrica com ponto final detectado cataliticamente pela despolimerização da Formalina ou do paraformaldeído, apresentou algumas vantagens em relação às outras técnicas de titulação. Um exemplo, foi a titulação do ácido bórico, onde a titulação termométrica é mencionada como superior à potenciométrica. As curvas de titulação potenciométrica deste ácido não apresentam uma inflexão definida no ponto

final. Neste trabalho, foi mostrado que é possível titular ácido bórico, ou outros ácidos fracos como aminoácidos, além de bases fracas, por T.T.C. usando a Formalina ou paraformaldeído como indicadores. Outro fator a ser mencionado, é que a mudança de temperatura no ponto final usando os indicadores estudados, foi da ordem de dez a cem vezes superior a técnica convencional. Então, não foi necessário, tomar nenhuma precaução, para evitar as trocas de calor com o ambiente ou com as diferenças de temperatura entre titulante e titulado.

As titulações ácido-base, precipitação, complexométrica e redox, nas quais foram empregadas a Formalina ou o paraformaldeído como indicadores termométricos, se mostraram bastantes satisfatórias, com erros relativos na faixa de 1-5%. Apesar do método ser aplicado para concentrações de titulados na faixa de 10^{-1} - 10^{-2} mol L⁻¹, ele atinge até 10^{-3} mol L⁻¹.

A principal desvantagem apresentada pela Titulação Termométrica com ponto final detectado cataliticamente, em relação as outras técnicas, é a falta de seletividade. Contudo, a determinação do cátion Cd⁺⁺ na presença de Hg⁺⁺, com EDTA "totalmente neutralizado", onde tiosulfato foi usado para mascarar o íon Hg⁺⁺, é um bom exemplo, onde este problema pode ser contornado para as titulações usando o paraformaldeído como indicador termométrico.

O interesse pela Técnica Termométrica reside na sua simplicidade, tornando-a um sistema de fácil implementação em laboratórios de poucos recursos. Por outro lado, por causa de não haver fabricantes interessados em desenvolver uma instrumentação de baixo custo, torna esta técnica pouco difundida.

Finalmente é importante lembrar que Formalina e paraformaldeído são, até o momento, os únicos exemplos, de indicadores termométricos cujo ponto final é endotérmico. Além disto, Formalina é o único indicador termométrico que pode ser utilizado tanto na titulação de ácidos como de bases, sendo também o único exemplo que fornece indicação endotérmica ou exotérmica, dependendo da concentração de álcool primário ou secundário nela presente.

Perspectivas Futuras

Vários propostas podem ser sugeridas usando a Formalina e o paraformaldeído como indicadores termométricos. Uma possibilidade seria o desenvolvimento de uma metodologia simples, para descobrir novos estabilizantes para a Formalina, fundamentada na ação do álcali sobre a solução concentrada do formaldeído na presença da substância investigada, se o sinal for exotérmico, o composto funciona como estabilizante, caso contrário, não. Isto é importante, no campo industrial onde os estudos para a descoberta de novos estabilizantes para a Formalina são de grande interesse, já que em alguns casos o formaldeído não pode ser estabilizado com metanol, um exemplo, seria quando este é utilizado como matéria-prima para a produção de resinas, amínicas ou fenólicas.

Outra possibilidade, seria a utilização dos fenômenos calorimétricos envolvidos na reação da base com a Formalina, como teste alternativo ao de Lucas^[1], para diferenciar qualitativamente os álcoois primários dos secundários e terciários. Isto seria possível, uma vez que ocorre um decréscimo no sinal exotérmico, obtido na adição de bases a soluções alcoólicas de formaldeído na ordem de álcoois primários > secundários, sendo que com álcoois terciários o sinal é endotérmico.

Também seria interessante investigar mais detalhadamente as titulações baseadas na hidrólise do titulante, pois cátions altamente hidrolisáveis abaixam o pH inicial do meio titulado, podendo ser inevitável a titulação de íons hidrogênios juntamente com o cátion.

Finalizando, a Formalina ou o paraformaldeído poderiam ser utilizados como indicadores termométricos nas determinações de proteínas, uma vez que eles aumentam a acidez destes compostos, na determinação do teor de reagentes de grau analítico e na acidez de produtos complexos como vinho ou petróleo.

Referências

- [1] MORRISON, R. T. and BOYD, R. N. *Organic Chemistry*. Fifth edition, Boston: Allyn and Bacon, Inc., 1987: 682.

Apêndice 1

Métodos Estatísticos

Funções Estatísticas^[1]

I Estimativa do desvio padrão

$$EDP = \sqrt{\frac{\sum x^2 - \frac{(\sum x)^2}{n}}{n - 1}} \quad (1)$$

II Estimativa do desvio padrão relativo

$$EDPR = \frac{\sqrt{\frac{\sum x^2 - \frac{(\sum x)^2}{n}}{n - 1}}}{\bar{x}} \times 100 \quad (2)$$

Método dos Mínimos Quadrados

III Estimativa do desvio padrão da reta

$$EDPr = \sqrt{\frac{\left[\sum y^2 - \frac{(\sum y)^2}{n}\right] - \frac{\left[\sum(xy) - \frac{(\sum x) \times (\sum y)}{n}\right]^2}{\left[\sum x^2 - \frac{(\sum x)^2}{n}\right]}}{n - 2}} \quad (3)$$

IV Coeficiente de correlação da reta

$$R = \sqrt{\frac{\left[\sum(xy) - \frac{(\sum x) \times (\sum y)}{n}\right]^2}{\left[\sum x^2 - \frac{(\sum x)^2}{n}\right] \times \left[\sum y^2 - \frac{(\sum y)^2}{n}\right]}} \quad (4)$$

V Coeficiente angular da reta e a estimativa do seu desvio padrão

$$A = \frac{\sum(xy) - \frac{(\sum x) \times (\sum y)}{n}}{\sum x^2 - \frac{(\sum x)^2}{n}} \quad e \quad EDPA = \frac{EDP}{\sqrt{\sum(x - \bar{x})^2}} \quad (5)$$

VI Coeficiente linear da reta e a estimativa do seu desvio padrão

$$B = \bar{y} - A \times \bar{x} \quad e \quad EDPB = EDP \times \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{\bar{x}^2}{\sum(x-\bar{x})^2}} \quad (6)$$

Propagação de Erro^[2]

VII Erro Indeterminado

$$E_R = \sqrt{E_1^2 + E_2^2 \dots} \quad (7)$$

Planejamento Fatorial^[1,3]

VIII Cálculo do Efeito principal (A ou B ou C)

$$EP = \bar{y}_+ - \bar{y}_- \quad (8)$$

* A, B e C são as variáveis estudadas.

IX Cálculo do Efeito de interação (A × B ou B × C ou A × B × C)*

$$EI = \bar{y}_{++} - \bar{y}_{--} \quad (9)$$

* A, B e C são as variáveis estudadas.

X Estimativa da variância do experimento

$$V_{\text{exp}} = \frac{v_1 \times EDP_1^2 + v_2 \times EDP_2^2 + \dots + v_g \times EDP_g^2}{v_1 + v_2 + \dots + v_g} \quad (10)$$

onde, g é o conjunto das condições experimentais;
 EDP_g é a estimativa do desvio padrão entre as replicatas para cada condição experimental;
 $v_i = n_i - 1$ é o grau de liberdade, sendo n_i o número de replicatas.

XI Estimativa da variância do efeito

$$V_{\text{efeito}} = \frac{4}{N} \times V_{\text{exp}} \quad (11)$$

onde, N é o número total de experimentos feitos incluindo as replicatas.

XII Cálculo do erro padrão do efeito

$$ep = \sqrt{V_{\text{efeito}}} \quad (12)$$

As estimativas dos desvios padrões correspondem há um nível de confiabilidade de 68%.

Referências

- [1] BOX, G. E., HUNTER, W. G. and HUNTER, J. S. *Statistics for Experimenters - An Introduction to Design, Data Analysis, and Model Building*. New York: John Wiley & Sons, 1978. 653 p.
- [2] OHLWEILER, O.A. *Química Analítica Quantitativa*. 3ª edição, Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., 1982. 2 v., v. 1: 273 p.
- [3] MONTGOMERY, D. C. *Design and Analysis of Experiments*. Third edition. New York: John Wiley & Sons, INC, 1991: 649 p.