

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
INSTITUTO DE QUÍMICA**

**ESTUDO SOBRE A APLICAÇÃO DO PARAFORMALDEÍDO  
COMO INDICADOR TERMOMÉTRICO NA DETERMINAÇÃO  
DA ACIDEZ DE PETRÓLEO E DERIVADOS**

**Tese de Doutorado**

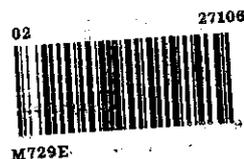
*Graziella Ciaramella Moita*

**Orientador: Prof. Dr. Graciliano de Oliveira Neto**

**Co-Orientador: Prof. Dr. Oswaldo E. S. Godinho**

**Campinas**

**1996**



UNICAMP  
BIBLIOTECA CENTRAL



UNIDADE	12
N.º CHAMADA	TI UNICAMP
V.	Ex.
TOMBO BC	24728
PRCC	68117
C	<input type="checkbox"/>
D	<input type="checkbox"/>
PRECO	2172
DATA	30/01/97
N.º CPDC	M.00003386.9

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

M729e Moita, Graziella Ciaramella  
Estudo sobre a aplicação do paraformaldeído como indicador termométrico na determinação da acidez de petróleo e derivados / Graziella Ciaramella Moita. -- Campinas, [SP : s.n.], 1996.

Orientador: Graciliano de Oliveira Neto.  
Co-orientador: Oswaldo E.S. Godinho.

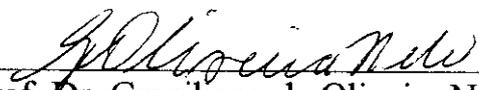
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas.  
Instituto de Química.

I Titulação termométrica catalítica. 2. Paraformaldeído. 3. Acidez de petróleo e derivados. I. Oliveira Neto, Graciliano. II. Godinho, Oswaldo E.S. III. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. IV. Título.

**BANCA EXAMINADORA:**

Prof. Dr. Graciliano de Oliveira Neto (Presidente)  
Prof. Dr. Jorge César Masini (USP-SP)  
Prof. Dr. Massao Ionashiro (UNESP-Araraquara)  
Prof. Dra. Anita Jocelyne Marsaioli (IQ-UNICAMP)  
Prof. Dr. Wallace Alves de Oliveira (IQ-UNICAMP)

Este exemplar corresponde à redação final da Tese de Doutorado defendida por GRAZIELLA CIARAMELLA MOITA, aprovada pela comissão julgadora em 16 de janeiro de 1996.

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Graciliano de Oliveira Neto

Feliz é todo aquele que adquiriu o precioso dom de transformar um quase-nada em quase-tudo.

Feliz é aquele que sabe dar valor quase infinito a um simples sorriso de bondade, debruçado nos lábios de um irmão.

Feliz é qualquer um que recebe cada manhã da vida com um pensamento de gratidão ao Pai.

São felizes todos os filhos de Deus, que só pela certeza de estarem vivendo, repetem todos os dias: Obrigado Senhor.

Pe. Nobre

*O Senhor é meu pastor.*

*Nada me falta.*

*Sim, felicidade e amor me  
acompanham*

*todos os dias de minha vida.*

*Minha morada é a casa do Senhor,*

*por dias sem fim.*

*(Sl. 23; 1,6)*

*Ao meu marido, Moita, por  
estar presente em todos os momentos  
de minha vida e meu trabalho; e a  
nosso filho, Giuseppe, pelo sorriso  
inocente e animador.*

*Cantai ao Senhor um cântico novo  
terra inteira, cantai ao Senhor!  
Cantai ao Senhor, bendizei o seu nome!  
Proclamai sua vitória dia após dia.  
Anunciai sua glória por entre as nações,  
suas maravilhas a todos os povos!*

*(Sl. 96, 1-3)*

*Aos meus familiares, em Campinas  
e em Teresina, por darem seu apoio em  
todos os momentos.*

## AGRADECIMENTOS

- Ao Departamento de Química da Universidade Federal do Piauí, pela oportunidade concedida para a realização do curso de doutorado;
- Ao programa CAPES/PICD, pela bolsa de estudos;
- Ao professor Godinho, pela orientação e dedicação nesses anos de trabalho;
- Aos professores Graciliano, atual orientador, e Aleixo, pela atenção dedicada ao trabalho;
- A todos os colegas, pela convivência no período em que estive na UNICAMP.

**DADOS PESSOAIS**

**NOME:** Graziella Ciaramella Moita

**FILIAÇÃO:** Libero Ciaramella e Eunice Valveson Ciaramella

**NASCIMENTO:** Data: 19 de agosto de 1961  
Campinas - SP

**ENDEREÇO:** ✉ Rua Miguel Arcoverde, 555, Ed. Ipê, Apto 201  
Bairro dos Noivos  
64.046-170 Teresina - PI

☎ (086) 233-2812

**ESCOLARIDADE**

**PRIMEIRO GRAU** CONCLUSÃO: 1975

**SEGUNDO GRAU** CONCLUSÃO: 1978

**GRADUAÇÃO**

BACHARELADO EM QUÍMICA COM ATRIBUIÇÕES TECNOLÓGICAS  
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
CONCLUSÃO: junho de 1984

BACHARELADO EM QUÍMICA  
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
CONCLUSÃO: novembro de 1984

**MESTRADO**

MESTRE EM QUÍMICA NA ÁREA DE FÍSICO-QUÍMICA  
ORIENTADORA: PROF<sup>a</sup>. DR<sup>a</sup>. INÊS JOEKES  
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
DEFESA DE TESE: 23/05/89

**EXPERIÊNCIA PROFISSIONAL****MAGISTÉRIO NO SEGUNDO GRAU**

Professora de Química no Colégio São Francisco de Sales  
PERÍODO: 01/03/88 a 28/02/89

**MAGISTÉRIO SUPERIOR**

Professora Concursada do Departamento de Química da Universidade Federal do Piauí.  
PERÍODO: 12/10/89 até a presente data

## SUMÁRIO GERAL

RESUMO

ABSTRACT

CAPÍTULO I: OBJETIVO.....	1
CAPÍTULO II: INTRODUÇÃO.....	2
CAPÍTULO III: PARTE EXPERIMENTAL .....	57
CAPÍTULO IV: RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	64
CAPÍTULO V: CONCLUSÃO.....	117

## RESUMO

Petróleo e derivados, novos e usados, possuem vários constituintes com propriedades ácidas: ácidos carboxílicos, compostos fenólicos, ácidos inorgânicos, resinas, sais e aditivos. A acidez dos derivados não dependem apenas da origem do petróleo do qual são obtidos, mas também dos processos aos quais são submetidos para sua obtenção, ou modificações de suas propriedades.

No caso de derivados usados, como óleos e graxas lubrificantes, e óleo mineral isolante, o índice de acidez é um dos testes de caracterização imprescindíveis para acompanhar a oxidação do derivado em serviço, e analisar a necessidade de substituição por material novo. As determinações dos índices de acidez normalmente são realizadas através de dois métodos padrões: a) titulação visual, aplicável apenas a amostras pouco coloridas, não sendo possível para petróleo e vários derivados, particularmente aqueles que já foram usados ou ainda estão em serviço; b) titulação potenciométrica, apesar de ser adequadas para amostras escuras, muitas vezes não apresenta inflexão na curva de titulação, e também pode haver problemas provenientes do emprego de eletrodo de vidro em meio orgânico. O **Objetivo** desse trabalho foi desenvolver um método alternativo para a determinação da acidez de petróleo e derivados.

Nesse trabalho, as amostras de petróleo e derivados foram dissolvidas na mistura tolueno/isopropanol/água (10:10:0,1; v/v) e tituladas com KOH 0,1 mol/l em isopropanol. O ponto final foi obtido através da titulação termométrica catalítica empregando-se paraformaldeído como indicador termométrico, o qual é insolúvel na maioria dos solventes normalmente usados em titulação em meio não aquoso, inclusive na mistura de solventes utilizada para a dissolução das amostras. Dessa forma, ele não modifica as propriedades do meio, não alterando a solubilidade da amostra. Nesse aspecto, o paraformaldeído é um indicador mais adequado para titulação termométrica catalítica de amostras de natureza apolar, como petróleo e derivados, do que acetona e acrilonitrila, que são usados na titulação termométrica catalítica de ácidos.

A análise estatística dos resultados obtidos mostra que o método proposto para a determinação da acidez de petróleo e derivados é comparável aos métodos padrões, quando esses são aplicáveis, e possibilita a obtenção do índice de acidez de amostras onde a performance dos métodos ordinários é inadequada.

## ABSTRACT

Several acidic constituents, such as carboxylic acids, phenolic compounds, inorganic acids, resins, salts and additives, are present in petroleum and petroleum products. The acidity of petroleum products depends of both, the petroleum origin and the process employed for the obtention of these products.

In this case of some petroleum products, such as oils, greases and insulating mineral oils the acid number is employed to monitor the oxidation of these materials and to analyse the need of their substitution.

The determination of acid number of these materials is performed by two standard methods based on visual and potentiometric titrimetry. The first method may only be applied to light-colored materials and the second method is subject to the noxious effect of organic solvents to glass electrodes.

In this work an alternative method for determination of the acidity of petroleum and petroleum products is proposed. It is based in the titration of the acidic constituents of the materials by the technique of catalytic thermometric titrimetry by employing paraformaldehyde as end-point indicator. The titrand solvent employed was the mixture toluene/2-propanol/water (10:10:0.1 v/v) and the titrant was a 0.1 mol/l KOH 2-propanol.

The statistic analysis of the results of the application of the method shows that it is comparable to the standard methods.

It may be employed in the case of colored substances, where visual indicators cannot be employed, and in the cases where potentiometric titration curves do not present adequate inflections to detect the end-point of titration. Moreover paraformaldehyde being insoluble in the sample solvent, it does not affect the solubility of the samples. In this respect the method is advantageous in respect to other titrimetric methods based on the technique of catalytic thermometric titrimetry, by employing acetone and acrylonitrile as end-point indicators.

# CAPÍTULO I

## OBJETIVO

Tanto as empresas que processam o petróleo como as que modificam ou utilizam seus derivados, têm interesse na determinação do índice de acidez, pois várias etapas, desde a extração e refino, até modificações de seus derivados, podem envolver tratamento ácido, básico ou oxidativo, havendo alteração na acidez do produto, que em muitos casos, reflete em mudança de suas propriedades.

Os métodos existentes para a determinação da acidez de petróleo e derivados dependem ou da viragem de indicadores (método visual) ou da observação de inflexão no ponto final (método potenciométrico). O método visual é inadequado quando a transparência do meio ou a cor do próprio material dificulta a visualização da viragem do indicador. O método potenciométrico é excelente para a observação de sistemas pouco transparentes ou coloridos e para titulação de ácidos fracos. A curva de titulação de ácidos muito fracos apresenta uma inflexão pouco nítida, o que dificulta a detecção do ponto final. Outra desvantagem da titulação potenciométrica é a desidratação da membrana do eletrodo de vidro, além da adsorção de óleo na superfície do eletrodo, no caso de alguns produtos de petróleo.

Com o objetivo de obter um método mais rápido, fácil e que apresente resultados compatíveis com os utilizados em análise de rotina para determinação de acidez de petróleo e derivados, empregou-se a titulação termométrica catalítica com paraformaldeído como indicador termométrico.

O método proposto não tem as desvantagens dos métodos potenciométrico e visual, pois não depende, nem da transparência ou cor do meio, nem das inconveniências observadas no caso do eletrodo de vidro.

O paraformaldeído, por ser insolúvel no solvente de titulação, não altera as propriedades do meio e, conseqüentemente, não afeta a solubilidade da amostra, apresentando vantagens em relação à acetona e acrilonitrila, que também são usados como indicadores termométricos para análise de petróleo.

CAPÍTULO II  
INTRODUÇÃO

## SUMÁRIO

### TITULAÇÃO

1. INTRODUÇÃO.....	2
2. TITULAÇÃO EM MEIO NÃO AQUOSO .....	2
2.1. SOLVENTES.....	3
2.2. TITULANTES.....	4
2.3. ELETRODOS .....	5
3. REFERÊNCIAS .....	6

### TITULAÇÃO TERMOMÉTRICA

1. INTRODUÇÃO.....	8
2. SENSOR DE TEMPERATURA .....	8
3. TITULAÇÃO TERMOMÉTRICA CONVENCIONAL.....	9
4. TITULAÇÃO CATALÍTICA.....	11
5. TITULAÇÃO TERMOMÉTRICA CATALÍTICA.....	13
6. REFERÊNCIAS .....	19

### FORMALDEÍDO: POLÍMEROS E REAÇÕES

1. FORMALDEÍDO .....	27
2. POLIMERIZAÇÃO DO FORMALDEÍDO .....	28
3. REAÇÃO COM SULFETO DE HIDROGÊNIO .....	32
4. REAÇÃO COM COMPOSTOS NITROGENADOS.....	32
5. REAÇÃO COM FENÓIS.....	33
6. REFERÊNCIAS .....	37

**PETRÓLEO DE DERIVADOS**

1. PETRÓLEO .....	40
2. DERIVADOS DE PETRÓLEO .....	40
2.1. REFINO .....	40
2.2. QUEROSENE DE AVIAÇÃO .....	41
2.3. ÓLEO DIESEL .....	42
2.4. LUBRIFICANTE .....	42
2.5. ÓLEO MINERAL ISOLANTE .....	43
3. ÁCIDOS EM PETRÓLEO .....	44
4. ÍNDICE DE ACIDEZ .....	47
5. CORROSÃO POR ÁCIDOS NAFTÊNICOS .....	47
6. DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE ACIDEZ .....	49
7. REFERÊNCIAS .....	52

TITULAÇÃO

## 1. INTRODUÇÃO

Titulação<sup>1</sup> é um procedimento analítico no qual um reagente, chamado titulante, é adicionado a uma amostra, o titulado, até que a reação entre os dois se complete.

O ponto de equivalência<sup>2</sup> é atingido quando a reação ocorre estequiometricamente, estando teoricamente completa. O ponto final da reação é o ponto em que se observa experimentalmente, que a reação se completou. A forma de detectá-lo deve ser tal que coincida, ou seja o mais próximo possível do ponto de equivalência. O ponto final pode ser detectado visualmente ou por medidas instrumentais, sendo que a concentração da amostra é calculada com base na quantidade de titulante consumida até o ponto final da titulação. O ponto final de uma titulação pode ser obtido de duas formas diferentes<sup>1</sup>:

**a)** o ponto em que ocorre uma mudança em uma propriedade característica do sistema titulante-titulado quando um excesso de titulante é adicionado; como mudança de condutividade, propriedades dielétricas, potencial entre dois eletrodos, calor liberado e absorvido, etc.

**b)** como resposta de um indicador adicionado ao titulado, a qual é normalmente é resultado da reação entre indicador e titulante. O ponto final deve ser detectado imediatamente após o término da reação determinativa, podendo ser melhor localizado se o indicador sofre uma reação catalítica quando pequeno excesso de titulante é adicionado<sup>1</sup>. Além dos indicadores visuais, foram desenvolvidos também sistemas indicadores aplicados à espectrofotometria, potenciometria, termometria, biamprometria e medidas de quimiluminescência.

## 2. TITULAÇÃO EM MEIO NÃO AQUOSO

Uma das reações mais empregadas em titulação é a reação ácido-base (neutralização), onde o titulante é um ácido forte ou uma base forte, e o titulado é ácido e base, forte ou fraco. Normalmente, o ponto final é obtido através de um indicador visual (titulação visual) ou através de medidas de pH (titulação potenciométrica).

Na titulação visual<sup>2</sup>, o ponto final é detectado através da mudança na coloração de substâncias, chamadas indicadores, que são adicionadas ao meio reagente. Em uma reação de neutralização, o indicador é um ácido fraco ou uma base fraca, sendo que a cor da forma protonada é sensivelmente diferente da cor da forma não protonada. O indicador deve ser escolhido de acordo com o pH no ponto de equivalência a fim de minimizar erros.

A titulação potenciométrica<sup>2</sup> baseia-se na reação entre titulante e titulado na qual há uma variação brusca de potencial nas proximidades do ponto de equivalência, possibilitando a detecção do ponto final. Esse é mais facilmente obtido através da primeira e segunda derivadas da curva de titulação (potencial *versus* volume de titulante). Para a detecção do ponto final não é preciso saber o valor absoluto do potencial, mas apenas em que volume de titulante adicionado ocorre a maior variação de potencial. Quanto maior essa variação de potencial, mais exatas são as determinações.

## 2.1. SOLVENTES

Ácidos fortes podem ser titulados em água ou mistura água-álcool. Ácidos de força média, como os carboxílicos ( $pK_a$  em água entre 4 e 5), também podem ser titulados sem dificuldades nesses solventes, tanto visual quanto potenciometricamente<sup>3</sup>.

Ácidos que possuem  $pK_a$  em água maiores que 11 são muito fracos, não podendo ser titulados adequadamente; mas podem ser titulados em solventes não-aquosos, desde que o solvente, o titulante e a forma de detectar o ponto final sejam adequadamente escolhidas<sup>3,4</sup>. Pode-se titular diácidos<sup>5</sup>, bifenois<sup>6</sup>, ácidos polifuncionais<sup>6,7</sup> e resolver misturas de ácidos<sup>5,7-10</sup>.

A ordem de acidez de um ácido não carregado é normalmente a mesma em solução não aquosa e em água<sup>3,9</sup>, portanto, o valor de  $pK_a$  em solução aquosa é uma indicação valiosa para se avaliar se um dado ácido será titulado, e o tipo de curva de titulação que será obtida.

Ácidos minerais são melhor titulados em água, já que podem reagir parcialmente com solventes como isopropanol e acetona, resultando em uma titulação não estequiométrica<sup>3</sup>.

Os solventes orgânicos são classificados em três tipos<sup>3</sup>:

**a)** anfipróticos, os quais sofrem auto-ionização e possuem propriedades ácidas e básicas, como a água, etanol (acidez e basicidade comparáveis à água), amônia (mais básica que a água) e ácido acético (mais ácido que a água).

**b)** não ionizáveis com propriedades básicas, como éter e piridina. O primeiro pode interagir com ácidos através do oxigênio fracamente básico, e a piridina através do nitrogênio básico. Não se conhece solvente desse tipo com propriedades ácidas.

**c)** inerte, como tolueno e éter de petróleo, que não interagem nem com ácido nem com base.

Em solventes inertes ou fracamente básicos, pode-se observar anomalias na titulação de ácidos carboxílicos e fenóis, devido a associação entre moléculas ou íons-moléculas, por pontes de hidrogênio (homoconjugação). Em solventes anfipróticos, nos quais há possibilidade de solvatação, esse efeito é muito menor<sup>3,11</sup>.

Com o uso de solventes básicos como etilenodiamina<sup>6,12</sup> e piridina<sup>5,7</sup> foi possível titular ácidos tão fracos quanto fenóis, porém, como esses solventes absorvem CO<sub>2</sub>, é preciso que as titulações sejam realizadas muito rapidamente e, de preferência, sob atmosfera de N<sub>2</sub>, sendo muitas vezes necessária uma prévia purificação do solvente<sup>5</sup>.

Outros solventes menos básicos e de manuseio mais fácil, e que são muito úteis na titulação de ácidos fortes, medianamente fortes e fracos, são: acetona, acetonitrila, álcool tercbutílico, dimetilformamida e isopropanol.

Dentre os álcoois, o isopropanol é um dos mais utilizados<sup>13</sup>. Possui um maior alcance de potencial, menor constante de auto protólise ( $K_s=1,6 \cdot 10^{-21}$ ), e menor volatilidade que metanol e etanol, além de alta pureza, baixa acidez e constante dielétrica adequada. Dessa forma, o isopropanol é um excelente solvente para uma variedade de ácidos e bases. É também um bom solvente para titulantes ácidos e básicos, podendo ser empregado, inclusive, em misturas com outros solventes. A adição de pequena quantidade desse álcool a um solvente inerte é suficiente para evitar efeito de homoconjugação<sup>11</sup>.

## 2.2. TITULANTES

Na titulação de ácido fraco em meio não aquoso pode-se empregar como titulante solução alcoólica de hidróxido de potássio. Normalmente o solvente é o isopropanol<sup>5</sup>. Alcóxido de sódio e potássio também são usados<sup>3</sup>.

Solução não aquosa de hidróxido de amônio quaternário, como o hidróxido de tetrabutílamônio<sup>7,10,14</sup>, são bastante utilizadas e apresentam vantagens com relação aos outros titulantes. Enquanto os sais de sódio e potássio, formados durante a titulação de ácidos, são precipitados gelatinosos, os sais de tetralquilamônio são solúveis nos solventes normalmente empregados. Quando são usados eletrodos indicadores de vidro, os alcóxidos de metal alcalino apresentam limitação devido ao erro alcalino, particularmente em solvente básico, mas as curvas potenciométricas obtidas com hidróxidos de tetralquilamônio são excelentes<sup>3</sup>.

A titulação potenciométrica em solventes não aquosos é o método mais adequado para ácidos e bases fracos, e para amostras contendo ácidos e bases de força desconhecida. É possível resolver misturas que não são tituladas separadamente em água, escolhendo-se o solvente adequado. A partir da curva potenciométrica, é possível também escolher-se o melhor indicador visual para um dado tipo de ácido<sup>3</sup>.

A titulação potenciométrica pode ser realizada empregando-se eletrodo de vidro. Obtém-se melhores resultados se a constante dielétrica do solvente não for muito pequena<sup>3</sup>.

### 2.3. ELETRODOS

Embora existam trabalhos empregando eletrodos indicadores metálicos<sup>15,16</sup>, o mais usado é o eletrodo de vidro. Ele é empregado satisfatoriamente para titulação de ácidos e bases em vários solventes. Em muitos casos obtém-se uma leitura de potencial estável muito rapidamente. No entanto, esse eletrodo não é indicado para solvente básico, pois o eletrodo de vidro está sujeito a um grande erro alcalino<sup>3,17</sup>. Íons potássio também causam dificuldades, o que não acontece com o íon tetrabutylamônio, que é muito volumoso. Dessa forma, KOH não é um titulante adequado para solventes muito básicos, como etilenodiamina; mas se for usado um eletrodo indicador que não seja sensível a íons potássio, como o de platina, os dois titulantes podem apresentar resultados semelhantes, mesmo em solvente básico<sup>10</sup>.

O eletrodo de vidro é amplamente usado como eletrodo indicador tanto em meio aquoso quanto em não aquoso. Porém em meio não aquoso, esses eletrodos apresentam características indesejáveis, tendo comportamento depende da natureza e extensão do pré tratamento ou condicionamento a que foi submetido. Além disso, há uma redução do tempo de vida do eletrodo quando empregado em solventes não aquosos devido a desidratação da membrana de vidro, levando à redução de sua afinidade ou resposta aos íons hidrogênio<sup>18</sup>.

Fritz<sup>3</sup> sugere que o eletrodo de vidro seja mantido em água quando não estiver em uso, para evitar a desidratação de sua membrana externa. Alguns autores preferem manter o eletrodo no solvente orgânico que será usado<sup>18</sup>, porém o eletrodo pode demorar a atingir o equilíbrio, além de haver uma redução em sua sensibilidade.

Para que o eletrodo de vidro apresente um bom funcionamento em meio não aquoso, é necessário que haja água em sua superfície. Mas, após longo período em solvente orgânico, ocorre desidratação da membrana de vidro,

levando à diminuição da performance do eletrodo durante a medida, ocasionando lentidão em sua resposta e erro na obtenção do ponto final. A imersão do eletrodo em água pode recuperar a rapidez da resposta. A desidratação também pode ser a responsável pela flutuação de potencial observada em solução não aquosa<sup>13</sup>.

O eletrodo de referência normalmente empregado é o calomelano, sendo usado também o prata/cloreto de prata. Melhores resultados são obtidos se a solução aquosa do eletrodo convencional é substituída por solução saturada de cloreto de potássio em solvente não aquoso<sup>3,19</sup>.

Outra forma de detectar o ponto final, tanto em meio aquoso quanto em não aquoso é através de métodos termométricos.

### 3. REFERÊNCIAS

1. E. J. GREENHOW, Catalytic thermometric titrimetry, *Chem. Rev.*, **77**, 835 (1977).
2. G. D. CHRISTIAN, *Analytical Chemistry*, 5ª ed., John Wiley & Sons, Nova Iorque, 1994.
3. J. S. FRITZ, *Acid-Base titrations in nonaqueous solvents*, Allyn and Bacon, Inc., Boston, 1973.
4. H. B. HEIJDE, Potentiometric titrations in non-aqueous solution III. Directions for choosing solvent-titrant combinations, *Anal. Chim. Acta*, **17**, 512 (1957).
5. V. Z. DEAL & G. E. A. WYLD, Potentiometric titration of very weak acids. Titration with hydroxides in nonaqueous media using glass-calomel electrode system, *Anal. Chem.*, **27**, 47 (1955).
6. M. L. MOSS, J. H. ELLIOTT & R. T. HALL, Potentiometric titration of weak acids in anhydrous ethylenediamine, *Anal. Chem.*, **20**, 784 (1948).
7. R. H. CUNDIFF & P. C. MARKUNAS, Tetrabutylammonium hydroxide as titrant for acids in nonaqueous solutions, *Anal. Chem.*, **28**, 792 (1956).
8. D. H. MORMAN & G. A. HARLOW, Sulfolanes as solvents for potentiometric titrations, *Anal. Chem.*, **39**, 1869 (1967).

9. R. MORALES, The relative acidities of phenols and benzoic acids in dimethylsulfoxide, *Anal. Chim. Acta*, **48**, 309 (1969).
10. G. A. HARLOW, C. M. NOBLE & G. E. A. WYLD, Potentiometric titration of very weak acids. Tetrabutylammonium hydroxide as titrant in nonaqueous media, *Anal. Chem.*, **28**, 787 (1956).
11. H. B. HEIJDE, Potentiometric titrations in non-aqueous solution JJ. Anomalous behaviour of weak oxygen acids in inert and weakly basic solvents, *Anal. Chim. Acta*, **16**, 392 (1957).
12. R. A. GLENN & J. T. PEAKE, Titration of Phenolic esters in ethylenediamine, *Anal. Chem.*, **27**, 205 (1955).
13. B. KARLBERG, Response-time properties of some hydrogen ion-selective glass electrodes in non-aqueous solutions, *Anal. Chim. Acta*, **66**, 93 (1973).
14. L. W. MARPLE & J. S. FRITZ, Potentiometric studies of the titration of weak acids with tetrabutylammonium hydroxide, *Anal. Chem.*, **34**, 796 (1962).
15. G. A. HARLOW, C. M. NOBLE & G. E. A. WYLD, Potentiometric titration of very weak acids. Titration in ethylenediamine solution using platinum electrodes, *Anal. Chem.*, **28**, 784 (1956).
16. H. V. MALMSTADT & D. A. VASSALLO, Automatic derivative potentiometric and spectrophotometric titrations of organic acids, *Anal. Chem.*, **31**, 862 (1959).
17. B. KARLBERG & G. JOHANSSON, Alkaline errors of glass electrodes in non-aqueous solvents, *Talanta*, **16**, 1545 (1969).
18. E. J. GREENHOW & B. F. AL-MUDARRIS, Metal and metalloid indicator electrodes for the non-aqueous potentiometric titration of weak acids, *Talanta*, **22**, 417 (1975).
19. R. A. GLENN, Reference electrode for potentiometric titrations in glacial acetic acid, *Anal. Chem.*, **25**, 1916 (1953).

TITULAÇÃO TERMOMÉTRICA

## 1. INTRODUÇÃO

O uso de métodos termométricos para detecção do ponto final apresenta vários atrativos<sup>1</sup>. Primeiramente, o equipamento necessário é, em geral, simples. O sensor de temperatura é um termômetro ou um termistor, o qual é ligado a uma ponte de Wheatstone, e essa última a um registrador. A adição de titulante pode ser realizada por um injetor provido de motor, ou mesmo através de uma bureta<sup>2</sup>.

O sensor de temperatura é inerte à grande maioria das soluções, já que, normalmente, é recoberto por uma camisa de vidro, dessa forma não ocorre envenenamento ou inativação<sup>3,4</sup>. Além disso, como a titulação termométrica é independente de muitas propriedades das soluções usadas, ela pode ser aplicada ao estudo de gases, sistemas aquosos e não-aquosos<sup>5,6</sup>. É possível também determinar, sem dificuldade, o ponto final em meios coloridos, viscosos e em emulsões.

Se houver uma agitação eficiente no meio reacional (agitador magnético ou mecânico) é possível obter uma boa resposta do termistor mesmo em situações onde são empregadas grandes volumes ou precipitados gelatinosos, diferentemente do que ocorre quando são utilizados eletrodos (titulação potenciométrica ou biamperométrica).

Devido a essas vantagens, existem vários estudos com o objetivo de substituir os métodos usuais de análise, em geral titulações visual e potenciométrica, por métodos termométricos. Além disso, em muitos casos pode-se eliminar etapas envolvendo a separação de espécies de interesse da amostra original<sup>3,7</sup>. Pode ser aplicada a análise de material orgânico ou inorgânico, inclusive em análise em fluxo. Algumas dessas amostras estudadas são: petróleo e derivados<sup>4,8-16</sup>, águas<sup>8,17</sup>, vinhos<sup>18-20</sup> e medicamentos<sup>7,21-26</sup>.

## 2. SENSOR DE TEMPERATURA

O transdutor de temperatura mais usado em métodos termométricos é um termistor<sup>5,27,28</sup>. Esses são resistores que apresentam grande variação de resistência em função da variação de temperatura. São materiais semicondutores, obtidos através de uma mistura de óxidos metálicos.

A maioria dos termistores empregados em instrumentação possuem coeficiente de temperatura negativos. Eles possuem várias características favoráveis, tais como: pequeno tamanho e pequena capacidade calorífica, levando a uma rápida resposta a variações de temperatura (0,1 a 1 s em ar e 5 a

15 ms em água)<sup>27</sup>, boa estabilidade, elevada sensibilidade, razoável resistência mecânica e baixo custo<sup>28</sup>.

O termistor mais estável e empregado em instrumentação química é formado por uma esfera de material semicondutor, ligada a dois fios metálicos e envolvida hermeticamente por um invólucro de vidro, sendo que o arranjo final, normalmente, possui diâmetro entre 0,125 e 1,5 mm<sup>27</sup>. Os fios do termistor são conectados a uma ponte de Wheatstone, que permite o monitoramento da variação de resistência do termistor. O potencial desbalanceado da ponte, que pode ser registrado automaticamente, é proporcional à variação da temperatura<sup>5</sup>.

Os parâmetros mais importantes que devem ser avaliados para a escolha de um termistor são: grande variação da resistência com a temperatura, variação da tensão com a corrente, estabilidade e tempo de resposta<sup>28</sup>.

A variação de temperatura detectada pelo termistor não é apenas aquela da solução em si, mas há também o autoaquecimento do termistor e a dissipação de calor na sua interface com a solução que está sendo agitada<sup>5</sup>. Nas aplicações termométricas, a circulação de corrente pelo termistor é baixa, não sendo suficiente para elevar a temperatura do termistor sensivelmente acima da temperatura ambiente<sup>28</sup>. Um outro fator que altera a temperatura da solução é o calor de diluição<sup>3</sup>.

Uma forma de eliminar-se todos os efeitos de calor, exceto o relativo à reação de interesse, é a titulação diferencial. O branco é titulado simultaneamente com a amostra, sob as mesmas condições, sendo que o termistor que está no branco substitui uma das resistências da ponte de Wheatstone<sup>3,5</sup>.

### 3. TITULAÇÃO TERMOMÉTRICA CONVENCIONAL

Nessa técnica<sup>6,29-33</sup>, a variação de temperatura resultante da reação entre titulante e titulado é medida em função do volume de titulante e/ou tempo<sup>5</sup>.

A viabilidade da maioria dos métodos volumétricos são dependentes da variação da energia livre<sup>6,34</sup>, ou seja, dependem de uma propriedade relacionada apenas à constante de equilíbrio.

Tomando como exemplo uma titulação convencional ácido-base em solução aquosa, a mudança de pH nas proximidades do ponto de equivalência depende da constante de ionização do titulado. Sendo assim, a titulação de ácidos muito fracos não é viável por procedimento titulométrico nos quais o ponto final é determinado por alguma propriedade dependente da energia livre, ( $\Delta G = -R T \ln K$ ), como o emprego de indicador visual ou curva de titulação potenciométrica.

Já na titulação termométrica, a determinação do ponto final depende da variação de entalpia ( $\Delta H$ ) e não do valor da variação de energia livre ( $\Delta G$ ). Portanto, quando métodos dependentes da variação da energia livre não são adequados, mas há variação de entalpia da reação, pode-se obter ponto final bem definido por titulação termométrica. Um exemplo clássico é a titulação de ácido bórico<sup>34</sup>, para o qual praticamente não há inflexão na curva de titulação potenciométrica ( $K_a \cong 10^{-10}$ , calor de neutralização = -10,2 kcal/mol), mas sua curva de titulação termométrica é semelhante a do ácido clorídrico (ácido forte, calor de neutralização = -13,5 kcal/mol), cujo ponto final é facilmente determinado.

Para que uma titulação termométrica seja bem sucedida, além de uma variação de entalpia de razoável magnitude, é necessário que a reação possua constante de equilíbrio favorável e cinética relativamente rápida<sup>5,28</sup>.

Uma titulação pode ser conduzida de duas formas diferentes: ou com adição contínua de titulante, ou através de uma única injeção de titulante em excesso estequiométrico<sup>5</sup>. Além de dados analíticos, é possível obter informações cinéticas, como velocidade de reação. A partir de uma curva de titulação podem ser obtidos parâmetros termodinâmicos fundamentais, como a variação de entalpia ( $\Delta H$ ), a constante de equilíbrio ( $K$ ), e portanto a variação de energia livre ( $\Delta G$ ) e a variação de entropia ( $\Delta S$ ) da reação<sup>5</sup>. Nesse caso, é utilizada uma aparelhagem mais sofisticada, e a técnica recebe o nome de titulação calorimétrica.

Quando o objetivo de uma titulação é a determinação do ponto final, ela pode ser convenientemente conduzida através da adição contínua de titulante, sendo registrada a variação de temperatura em função do volume de titulante.

As titulações termométricas convencionais são normalmente restritas a reações que sejam efetivamente rápidas comparadas à taxa de adição de titulante<sup>5</sup>. Pode ser aplicada a titulações de neutralização<sup>6,18,19,29,30</sup>, precipitação<sup>6,9,29,30</sup>, óxido-redução<sup>6,29,30,35,36</sup> e complexação<sup>6,29,30</sup>.

O ponto final pode ser obtido a partir da curva de titulação termométrica, de sua primeira, segunda ou terceira derivadas (titulação derivativa)<sup>5</sup>.

A titulação termométrica convencional tem sua sensibilidade diretamente ligada ao calor liberado ou absorvido durante a reação, sendo, em geral, necessário utilizar-se soluções de titulantes de concentração relativamente elevadas (0,5 a 1,0 mol/l)<sup>3,4,8,18,19,35,37</sup>.

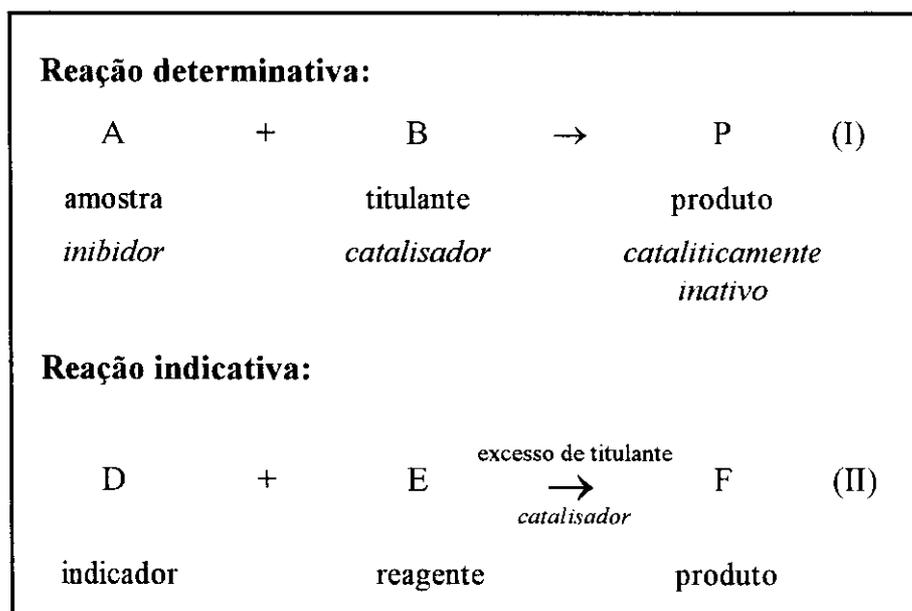
Em situações nas quais a reação é muito lenta à temperatura ambiente, é possível realizar-se a reação a temperaturas mais elevadas, de forma a permitir a obtenção de um ponto final inequívoco<sup>37</sup>.

#### 4. TITULAÇÃO CATALÍTICA

As titulações nas quais são empregadas reações catalisadas para a determinação do ponto final são chamadas titulações catalíticas<sup>38-41</sup>, e estão incluídas nos métodos cinéticos de análise<sup>42-49</sup>.

Em contraste com outros métodos analíticos cinéticos, na titulação catalítica não é necessária a interpretação quantitativa da reação catalisada, mas apenas qualitativa, ou seja, o catalisador está presente na quantidade necessária para causar uma aceleração observável na reação do indicador<sup>50</sup>.

Para entendermos melhor o processo, analisemos o seguinte exemplo:



Para que uma reação catalisada (indicativa) possa ser empregada para a indicação do ponto final de uma titulação, é preciso que: **a)** a reação indicativa seja muito lenta na ausência do catalisador, e rápida em sua presença; **b)** a atividade catalítica seja efetivamente reduzida por inibição, de tal forma que a reação II seja muito lenta na presença do catalisador inibido; **c)** o inibidor empregado não deve reagir com nenhum dos reagentes da reação indicativa; **d)** a reação II deve ocorrer nas mesmas condições da reação I; e, **e)** deve ser possível

acompanhar a reação indicativa ou visualmente ou através de alguma outra propriedade física<sup>40</sup>.

Para que a reação catalisada ocorra o mais rapidamente possível após completar-se a reação I, é conveniente que o catalisador seja o próprio titulante. Assim, a substância que está sendo titulada (inibidor) inibe diretamente ou reduz praticamente a zero a atividade catalítica do titulante. Para isso a reação determinativa deve ocorrer rápida e estequiometricamente, formando um produto cataliticamente inativo (P). Sua constante de equilíbrio deve ser favorável, para assegurar a baixa concentração do catalisador antes do ponto final<sup>38,50,51</sup>.

Após o consumo de todo o inibidor (titulado), a primeira gota de excesso de titulante (catalisador) acelerará a reação indicativa, que é usada para indicar o ponto final<sup>38</sup>.

A grande vantagem da utilização de métodos catalíticos para a determinação do ponto final em titulação, é que o excesso de titulante não é usado para reagir estequiometricamente com o indicador, mas é apenas um catalisador<sup>41</sup>.

O indicador deve estar em grande excesso com relação ao titulado (inibidor). Como o catalisador é regenerado pela reação catalítica, são necessárias quantidades muito pequenas de catalisador para a formação de quantidades relativamente grandes do produto da reação indicativa, levando a uma mudança marcante em alguma propriedade físico-química da solução, que será facilmente medida<sup>38,50</sup>. Dessa forma, o ponto final é bastante sensível e facilmente reconhecível, sendo possível a titulação de soluções diluídas e análise de traços<sup>38,40,41</sup>.

Alguns estudos teóricos foram realizados visando a interpretação das curvas de titulação. O primeiro tratamento matemático foi realizado por Mottola<sup>52</sup>.

A maior parte dos trabalhos envolvendo titulações catalíticas são experimentais, e a concentração do catalisador antes do ponto de equivalência é considerada tão pequena que pode ser negligenciada. Na prática, isso nem sempre é verdade. Gaál e Abromovic realizaram estudos teóricos considerando a concentração de equilíbrio do catalisador durante a titulação, comparando curvas simuladas e experimentais para titulações complexométricas<sup>53</sup>, redox e precipitação<sup>54</sup>, e neutralização<sup>55</sup>, avaliando a influência de vários fatores nas formas das curvas.

## 5. TITULAÇÃO TERMOMÉTRICA CATALÍTICA

Para titulações em que estão envolvidas baixas concentrações de titulando, e com pequeno calor de reação, pode-se usar uma reação secundária com um indicador, que ocorre apenas quando a reação primária, de interesse analítico, esteja virtualmente completa<sup>5</sup>. É a chamada titulação termométrica catalítica (TTC)<sup>1,51</sup>.

A sequência das reações é controlada pela escolha de um indicador cuja constante de equilíbrio da reação seja apropriada. O indicador termométrico adequadamente escolhido sofre reação catalítica<sup>38,39</sup> quando um excesso de titulante é adicionado. Se o calor da reação indicativa, na presença de excesso de titulante, é grande, o calor da reação determinativa (amostra e titulante) não será significativo, e o ponto final é indicado pelo início da evolução ou absorção de calor produzido na reação secundária<sup>5</sup>.

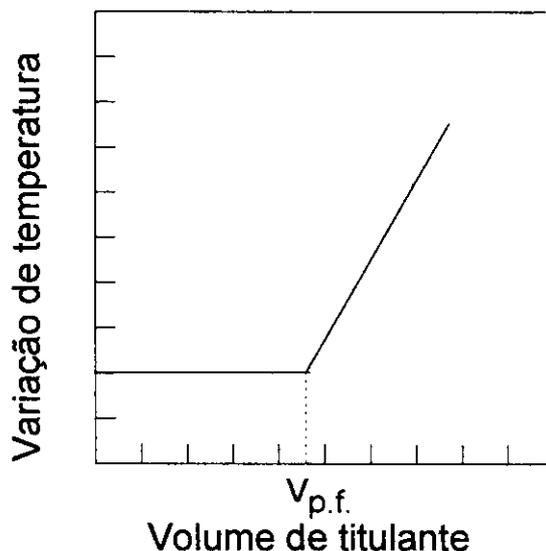
O primeiro trabalho sobre TTC foi realizado por Vaughan e Swithenbank<sup>56</sup>. Eles utilizaram acetona como solvente e indicador na titulação de ácidos fracos (carboxílicos e fenóis). Quando o primeiro excesso de titulante (KOH) era adicionado, ocorria a reação exotérmica de dimerização da acetona catalisada pela base, e o aumento de temperatura foi usado para indicar o ponto final da titulação.

A titulação termométrica convencional e a TTC diferem fundamentalmente<sup>1</sup>. Na primeira, acompanha-se o calor de reação, o qual depende do tamanho da amostra, pois quanto maior a diluição da amostra, menor o salto (*jump*) no ponto final. Já na TTC, a visualização do ponto final depende da quantidade de indicador adicionado. Esse deve estar em alta concentração para que a velocidade de formação do produto da reação indicativa seja alta e ocorra uma grande variação de temperatura. Por isso, é preciso que a titulação convencional seja realizada com rigoroso isolamento térmico, de modo que a troca de calor com o ambiente seja mínima; além de necessitar que as temperaturas do titulante e titulando sejam próximas. Isso é conseguido utilizando-se um frasco de Dewar espelhado com tampa de material isolante térmico. Já na TTC, como há uma variação relativamente grande de temperatura no ponto final, pode-se usar um frasco de Dewar não espelhado ou, em alguns casos, um béquer comum<sup>1,40,51</sup>.

Embora na TTC a adição de titulante às vezes seja realizada de forma descontínua, é mais comum a adição contínua volumétrica ou coulométrica, sendo que nesse último caso a geração de titulante pode se dar interna ou externamente<sup>38,39</sup>.

Na titulação termométrica catalítica é fundamental que haja uma agitação eficiente (magnética ou mecânica) para evitar excesso localizado de titulante, o que poderia causar o início irreversível da reação indicativa, levando a um ponto final prematuro<sup>51</sup>.

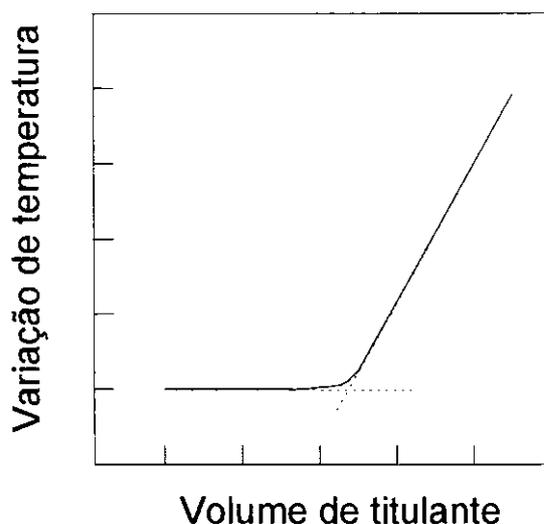
A figura 1 apresenta uma curva de titulação termométrica catalítica ideal, onde o ponto final seria indicado exatamente pela interseção das duas retas.



**Figura 1** - Curva de titulação termométrica catalítica teórica

Na prática, há uma competição entre as duas etapas da titulação catalítica. Mesmo havendo uma criteriosa escolha de reagentes indicadores e titulantes com características catalíticas e cinéticas adequadas, ocorre uma sobreposição entre as reações indicativa e determinativa, levando a um arredondamento na curva de titulação na região do ponto final (figura 2). Isso pode ser atribuído à propriedade moderadamente catalítica do produto da reação determinativa e/ou concentração de titulante na solução excedendo o limite de sua atividade catalítica antes que a reação determinativa tenha-se completado<sup>1,39</sup>.

Dessa forma, diferentes modos para detecção do ponto final têm sido apresentados. O volume no ponto final pode ser aquele no qual a tangente se afasta da parte vertical da curva de titulação (reação determinativa)<sup>57</sup>, aquele no qual a tangente se afasta da parte horizontal da curva (reação indicativa)<sup>58</sup>, ou o volume no qual as duas tangentes se cruzam<sup>24</sup>.



**Figura 2** - Curva de titulação termométrica catalítica na qual observa-se sobreposição entre reação indicativa e determinativa.

O ponto final também pode ser obtido a partir da primeira ou segunda derivadas das curvas de titulação, obtidas através de circuito derivador<sup>40,51</sup>, porém as derivadas também podem apresentar-se arredondadas<sup>59</sup>.

O uso de computador em titulação catalítica tem sido aplicado não só para o desenvolvimento teórico<sup>53-55</sup>, mas também para auxiliar na obtenção do ponto final, através do tratamento da curva de titulação<sup>22,59</sup>, ou da aquisição e tratamento de dados<sup>60,61</sup>.

A sensibilidade depende das condições em que são realizadas as titulações. Fatores importantes são as propriedades das reações indicativas, o titulante, o solvente, a temperatura e os valores das constantes de equilíbrio das reações determinativas (constante do ácido ou base, produto de solubilidade, constante de estabilidade). A menor concentração determinada em análise inorgânica foi  $6 \cdot 10^{-8}$  mol/l, e em análise orgânica foi  $2 \cdot 10^{-6}$  mol/l<sup>38</sup>.

A princípio, a TTC não é seletiva, pois observa-se apenas um ponto final. Porém, com a escolha adequada de indicador, solvente e titulante, é possível conseguir-se certa seletividade<sup>58,62-66</sup>. Um exemplo é a determinação de tióis em presença de ácidos carboxílicos e fenóis, usando acrilonitrila e acetona como indicadores. Todos são titulados em acetona, mas os tióis não são titulados em acrilonitrila<sup>67</sup>.

A titulação termométrica catalítica pode ser aplicada a reações determinativas de complexação, precipitação, neutralização e redox<sup>1</sup>.

As reações indicativas que se mostram adequadas para a determinação do ponto final na TTC pertencem aos seguintes grupos: **a)** polimerização catalisada por ácido ou base fortes ou iodo; **b)** esterificação e hidrólise catalisada por ácido forte; e **c)** processos de óxido-redução catalisado por íon iodeto e íons de metal de transição<sup>1</sup>.

Todas as reações indicativas conhecidas ocorrem com liberação de calor, exceto a despolimerização de poli(oximetileno glicóis) (em solução de formalina diluída com água) e paraformaldeído, que foi usada por Godinho *et al.* <sup>68</sup> para a determinação de espécies ácidas.

As tabelas 1, 2 e 3 apresentam algumas reações indicativas e suas aplicações na determinação de ponto final.

Além de sua aplicação para a determinação do ponto final, a TTC também pode ser empregada para estudo de mecanismo de reações indicativas<sup>65,69-71</sup> e interação de solvente dipolar aprótico com água<sup>72</sup>.

**Tabela 1 - Titulação de bases**

Reagentes indicadores	Titulante	Composto	Ref.
$\alpha$ -metilestireno (polimerização)	HClO <sub>4</sub>	aminas primárias, secundárias e terciárias, aminas heterocíclicas, aminoácidos, amidas, alcalóides	57,73, 74,75, 76
isobutil vinil éter (polimerização)	BF <sub>3</sub>	aminas, aminas heterocíclicas	73
anidrido acético/H <sub>2</sub> O (hidrólise)	HClO <sub>4</sub>	aminas terciárias, sais orgânicos	77,78, 79
anidrido acético/ fenol, álcool (acilação)	HClO <sub>4</sub>	aminas primárias, secundárias e terciárias, amidas, carboxilatos metálicos	75,80
etil vinil éter (polimerização)	HClO <sub>4</sub>	aminas primárias, secundárias e terciárias alifáticas e alicíclicas, derivados de hidrazina, piridina e anilina	80,81, 82
cumeno hidroperóxido (decomposição)	HClO <sub>4</sub>	aminas e sais orgânicos	83
acetais cíclicos (polimerização)	HClO <sub>4</sub>	bases fracas	84

**Tabela 2 - Titulação de ácidos**

Reagentes indicadores	Titulante	Composto	Ref.
acrilonitrila (polimerização)	KOH HTBA	ácidos mono e policarboxílico, fenóis mono e poliídricos, sulfonamidas, catecolaminas, aminoácidos, proteínas, ácidos fosfórico e bórico	23,25,57, 58,62,63, 64,66,67, 75,85,86, 87,88
acetona (dimerização)	KOH HTBA	ácidos carboxílicos, mono e polifenóis, ácido barbitúrico, sulfonamidas, tióis	23,24,58, 67
ciclohexanona, propanona, propiofenona (condensação aldólica)	KOH	ácidos carboxílico, fenóis	2,70.89
acetaldeído	KOH	ácidos carboxílicos, bórico e fosfórico, aminoácidos	90,91

HTBA = hidróxido de tetrabutil amônio

**Tabela 3 - Tilação de outras espécies**

Reagentes indicadores	Titulante	Composto	Ref.
etil vinil éter (polimerização)	I <sub>2</sub>	O-alkil ditiocarbonatos metálicos, ditiocarbamato metálico, água, haletos de amônio quaternário, tiocianato metálico, iodeto metálico	81,92, 93,94
As(III)/Ce(IV) (oxidação)	KI	Ag <sup>+</sup> , Hg <sup>2+</sup>	95

## 6. REFERÊNCIAS

1. E. J. GREENHOW, *Catalytic thermometric titrimetry*, *Chem. Rev.*, **77**, 835 (1977).
2. R. L. PARRY-JONES, *Catalytic thermometric titration*, *Ed. Chem.*, **13**, 76 (1976).
3. H. J. KELLY & D. N. HUME, *Thermometric titrations in glacial acetic acid*, *Anal. Chem.*, **36**, 543 (1964).
4. F. BORRULL, V. CERDA, P. RODRIGUEZ & J. TORRES, *Bromine number determination of petroleum distillates by thermometric titration. Comparison with other methods*, *Thermochim. Acta*, **104**, 247 (1986).
5. J. JORDAN, J. K. GRIME, D. H. WAUGH, C. D. MILLER, H. M. CULLIS & D. LOHR, *Enthalpimetric analysis*, *Anal. Chem.*, **48**, 427 A (1976).
6. J. JORDAN (ed.), *New developments in titrimetry*, *Treatise on Titrimetry*, vol. 2, Marcel Dekker, Inc., Nova Iorque, 1974.
7. S. I. AJIBOYE & L. S. BARK, *Analysis of the physiologically active components in dosage forms of some anti-tubercular formulations using thermometric titrimetry*, *J. Thermal Anal.*, **39**, 1495 (1993).
8. F. BORRULL, J. TORRES & J. VIÑAS, *A thermometric method for determination of thiols in non-aqueous media. Comparison with other methods*, *Thermochim. Acta*, **122**, 305 (1987).
9. L. S. BARK & SUMARDI, *Rapid enthalpimetric method for the determination of thiol compounds in petroleum oils*, *Anal. Chim. Acta*, **268**, 171 (1992).
10. C. J. QUILTY, *Determination of acidity in petroleum products by thermometric titrimetry*, *Anal. Chem.*, **39**, 666 (1967).
11. G. A. VAUGHAN & J. J. SWITENBANK, *The determination of phenolic hydroxyl groups in coal by thermometric titration*, *Analyst*, **95**, 890 (1970).
12. J. GREENHOW & A. NADJAFI, *Determination of the acidity of petroleum bitumens by catalytic thermometric titrimetry*, *Anal. Chim. Acta*, **109**, 129 (1979).
13. T. GRASSI, *Introdução de um novo indicador termométrico nas titulações de bases e estudo de procedimentos titulométricos para a determinação da acidez de petróleo*, Tese de mestrado, UNICAMP, Campinas, 1990.

14. A. CASTLE & E. J. GREENHOW, The determination of weak acids in mineral insulating oils by catalytic thermometric titration, *Inst. Petroleum Publ. IP 75-015*, Inst. of Petroleum, London, 1975.
15. F. BORRULL, V. CERDÁ, J. GUASCH & J. TORRES, Determination of the acidity index of crude oils and petroleum derivatives by means of thermometric titrations. Comparison with other methods, *Thermochim. Acta*, **98**, 1 (1986).
16. Z. PAWLAK, E. GIERSZ & G. URBANCZYK, Calorimetric, emf and conductometric studies of engine oils, *Thermochim. Acta*, **154**, 187 (1989).
17. R. B. AHMAD, J. O. HILL & R. J. MAGEE, Determination of sulfide in natural waters by thermometric titrimetry, *Thermochim. Acta*, **98**, 127 (1986).
18. O. E. S. GODINHO, J. A. COELHO, A. P. CHAGAS & L. M. ALEIXO, Investigation of the use of thermometric titrimetry for the determination of acidic substances in wine, *Talanta*, **31**, 218 (1984).
19. J. O. HILL, S. KORCE, S. LIM & G. R. SCOLLARY, A thermometric enthalpy titration (TET) study of some Australian wines, *Thermochim. Acta*, **209**, 301 (1992).
20. M. CELESTE, C. TOMÁS, A. CLADERA, J. M. ESTELA & V. CERDÁ, Thermometric titration of polyhydric phenols, Application to the determination of the tannin content of wines, *Analyst*, **118**, 895 (1993).
21. U. M. ABBASI, F. CHAND, M. I. BHANGER & S. A. MEMON, A rapid method for the determination of some antihypertensive and antipyretic drugs by thermometric titrimetry, *Talanta*, **33**, 173 (1986).
22. B. F. ABRAMOVIC, K. S. HORVÁTH & F. F. GAÁL, Microcomputer-aided titrimetric determination of bromine-containing active ingredients in some drug formulations, *Analyst*, **118**, 899, (1993).
23. L. S. BARK & O. LADIPO, Catalymetric - thermometric titration of some derivatives of barbituric acid, *Analyst*, **101**, 203 (1976).
24. F. F. GAÁL, A. S. TOPALOV & ZS. J. VITÉZ, Catalitic thermometric titrations of the content of some sulfonamides, *Microchem. J.*, **33**, 71 (1986).
25. E. J. GREENHOW & L. E. SPENCER, Determination of sulfonamides of pharmaceutical importance by catalytic thermometric titration, *Anal. Chem.*, **47**, 1384 (1975).

26. E. J. GREENHOW & O. LADIPO, Determination of some 1,4-benzodiazepines and their tablet formulations by a catalytic thermometric method, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **321**, 485 (1985).
27. D. P. SHOEMAKER, C. W. GARLAND & J. W. NIBLER, *Experiments in physical chemistry*, 5ª ed., McGraw-Hill, Cingapura, 1989, p. 658.
28. W. A. OLIVEIRA, O uso de termistores na instrumentação Química, *Química Nova*, **1**, 5 (1978).
29. J. K. GRIME, *Analytical solution calorimetry*, Chemical analysis, vol. 79, John Wiley & Sons, Nova Iorque, 1985.
30. J. BARTHEL, *Thermometric titrations*, Chemical analysis, vol. 45, John Wiley & Sons, Nova Iorque, 1975.
31. H. J. V. TYRRELL e A. E. BEEZER, *Thermometric titrimetry*, Chapman and Hall Ltd, Londres, 1968.
32. L. S. BARK E S. M. BARK, *Thermometric titrimetry*, Pergamon Press, Oxford, 1969.
33. G. A. VAUGHAN, *Thermometric & enthalpimetric titrimetry*, Van Nostrand Reinhold, Londres, 1973.
34. J. JORDAN, Chemical Instrumentation V. Thermometric titrations, *J. Chem. Ed.*, **40**, A5 (1963).
35. L. S. BARK & P. BATE, Determination of nitro and nitroso compounds by thermometric titrimetry, *Analyst*, **98**, 103 (1973).
36. P. E. A. BOUDEVILLE, Simultaneous determination of hydrogen peroxide, peroxymonosulfuric acid, and peroxydisulfuric acid by thermometric titrimetry, *Anal. Chem.*, **55**, 612 (1983).
37. L. S. BARK & L. KERSHAW, Thermometric titrations at elevated temperatures, *J. Thermal Anal.*, **37**, 2713 (1991).
38. F. F. GAÁL, Catalytic titrations, *Analyst*, **112**, 739 (1987).
39. D. PÉREZ-BENDITO & M. SILVA, *Kinetic methods in analytical chemistry*, Ellis Horwood Limited, Chichester, 1988, p. 103.
40. S. PANTEL & H. WEISZ, Catalytic end-point detection in titrimetric analysis, *Anal. Chim. Acta*, **202**, 1 (1987).
41. H. A. MOTTOLA, Catalytic titrants and catalytic indication of end-points, *Talanta*, **16**, 1267 (1969).

42. H. A. MOTTOLA & H. B. MARK, JR., Kinetic Determinations and some kinetic aspects of analytical chemistry, *Anal. Chem.*, **52**, 31R (1980).
43. H. A. MOTTOLA & H. B. MARK, JR., Kinetic Determinations and some kinetic aspects of analytical chemistry, *Anal. Chem.*, **54**, 62R (1982).
44. H. A. MOTTOLA & H. B. MARK, JR., Kinetic Determinations and some kinetic aspects of analytical chemistry, *Anal. Chem.*, **56**, 96R (1984).
45. H. A. MOTTOLA & H. B. MARK, JR., Kinetic Determinations and some kinetic aspects of analytical chemistry, *Anal. Chem.*, **58**, 264R (1986).
46. H. A. MOTTOLA, D. PÉREZ-BENDITO & H. B. MARK, JR., Kinetic Determinations and some kinetic aspects of analytical chemistry, *Anal. Chem.*, **60**, 181R (1988).
47. H. A. MOTTOLA, D. PÉREZ-BENDITO & H. B. MARK, JR., Kinetic Determinations and some kinetic aspects of analytical chemistry, *Anal. Chem.*, **62**, 441R (1990).
48. H. A. MOTTOLA & D. PÉREZ-BENDITO, Kinetic Determinations and some kinetic aspects of analytical chemistry, *Anal. Chem.*, **64**, 407R (1992).
49. H. A. MOTTOLA & D. PÉREZ-BENDITO, Kinetic Determinations and some kinetic aspects of analytical chemistry, *Anal. Chem.*, **66**, 131R (1994).
50. H. WEISZ & S. PANTEL, Some newer example of the application of catalyzed indicator reactions in titrimetric analysis, *Anal. Chim. Acta*, **62**, 361 (1972).
51. T. F. A. KISS, Catalytic thermometric titrations, *Talanta*, **30**, 771 (1983).
52. H. A. MOTTOLA, Titration of microgram amounts of aminopolycarboxylic acids with manganese (JJ) and catalytic end-point indication, *Anal. Chem.*, **42**, 630 (1970).
53. F. F. GAÁL & B. F. ABRAMOVIC, Contributions to the theory of catalytic titrations - J. Complexometric catalytic titrations, *Talanta*, **31**, 987 (1984).
54. B. F. ABRAMOVIC, F. F. GAÁL & D. Z. PAUNIC, Contributions to the theory of catalytic titrations - JJ. Precipitation an redox catalytic titrations, *Talanta*, **32**, 549 (1985).
55. F. F. GAÁL & B. F. ABRAMOVIC, Contributions to the theory of catalytic titrations - JJJ. Neutralization catalytic titrations, *Talanta*, **32**, 559 (1985).

56. G. A. VAUGHAN & J. J. SWITHENBANK, Acetone as solvent in the enthalpimetric titration of acidic substances, *Analyst*, **90**, 594 (1965).
57. E. J. GREENHOW & L. E. SPENCER, Ionic polymerisation as a means of end-point indication in non-aqueous thermometric titrimetry. Part JV. The determination of catecholamines, *Analyst*, **98**, 485 (1973).
58. E. J. GREENHOW & L. E. SPENCER, Ionic polymerisation as a means of end-point indication in non-aqueous thermometric titrimetry. Part JJ. The determination of organic acids, *Analyst*, **98**, 90 (1973).
59. B. F. ABRAMOVIC & F. F. GAÁL, Application of computers for optimisation of end-point determination in catalytic titrimetry, *Analyst*, **115**, 715 (1990).
60. R. C. GRAHAM, Design of software for thermal titrations, *Talanta*, **34**, 381 (1987).
61. V. CERDÁ, M. T. OMS, A. ALVAREZ-OSSORIO, X. LUMBIARRES & R. FORTEZA, Valter, a computing program for automatic thermometric titrations, *Thermochim. Acta*, **128**, 9 (1988).
62. E. J. GREENHOW & A. A. SHAFI, Ionic polymerisation as a means of end-point indication in non-aqueous thermometric titrimetry. Part VJJJ. Solvent effects in the determination of polyfunctional carboxylic acids and phenols, *Analyst*, **101**, 421 (1976).
63. E. J. GREENHOW & A. A. SHAFI, The analysis of phenol-, resorcinol- and phenol/resorcinol-formaldehyde resins by catalytic thermometric titrimetry. Part JJ. Resoles, *Angew. Makromol. Chem.*, **53**, 187 (1976).
64. E. J. GREENHOW & A. A. SHAFI, The determination of polyfunctional carboxylic acids and phenols, including vegetable tannins, by catalytic thermometric titrimetry, *Proc. Anal. Div. Chem. Soc.*, **12**, 286 (1975).
65. E. J. GREENHOW, A. NADJAFI & L. A. DAJER DE TORRIJOS, Effect of cyanoethylation on end-point sharpness in catalytic thermometric titrations with acrylonitrile as the indicator reagent, *Analyst*, **103**, 411 (1978).
66. E. J. GREENHOW & R. HARGITT, Solvent effects in the catalytic thermometric titration of weak acids, *Proc. Soc. Anal. Chem.*, **10**, 276 (1973).

67. E. J. GREENHOW & L. H. LOO, Ionic polymerisation as a means of end-point indication in non-aqueous thermometric titrimetry. Part VJ. The determination of thiols, *Analyst*, **99**, 360 (1974).
68. O. E. S. GODINHO, J. C. B. FERNADES, L. M. ALEIXO & G. OLIVEIRA NETO, Formalin and paraformaldehyde as end-point indicators in catalytic thermometric titrimetry, *Analyst*, **118**, 1453 (1993).
69. E. J. GREENHOW & G. L. JEYARAJ, Ionic polymerisation as a means of end-point indication in non-aqueous thermometric titrimetry. Part XJ. The reaction mechanism of iodimetric end-point indication and an evaluation of a copolymerisation indicator reaction, *Analyst*, **108**, 991 (1983).
70. D. MARRERO-ARDILA & E. J. GREENHOW, The use of catalytic thermometric titrimetry in an investigation of the mechanism and applications of condensation and rearrangement reactions of mono- and difuncional carbonyl compounds, *Anal. Proc.*, **20**, 130 (1983).
71. L. DAJER DE TORRIJOS & E. J. GREENHOW, Cyanoethylation reactions in catalytic thermometric titrimetry, *Proc. Anal. Div. Chem. Soc.*, **16**, 7 (1979).
72. O. E. S. GODINHO & E. J. GREENHOW, Use of catalytic thermometric titrimetry to investigate the interaction of dipolar aprotic solvents with water, *Anal. Chem.*, **57**, 1725 (1985).
73. E. J. GREENHOW & L. E. SPENCER, Ionic polymerisation as a means of end-point indication in non-aqueous thermometric titrimetry. Part J. The determination of organic bases, *Analyst*, **98**, 81 (1973).
74. E. J. GREENHOW & L. E. SPENCER, Ionic polymerisation as a means of end-point indication in non-aqueous thermometric titrimetry. Part JJJ. The determination of alkaloids and alkaloidal salts, *Analyst*, **98**, 98 (1973).
75. E. J. GREENHOW & P. VIÑAS, A comparison of cationic polymerization and esterification for end-point detection in the catalytic thermometric titration of organic bases, *Talanta*, **31**, 611 (1984).
76. E. J. GREENHOW, Cationic polymerisation as a means of end-point indication in the thermometric titration of organic bases, *Chem. Ind.*, 466 (1972).

77. V. J. VAJGAND, T. A. KISS, F. F. GAÁL & I. J. ZSIGRAI, Determination of organic bases in non-aqueous solvents by catalytic thermometric titration, *Talanta*, **15**, 699 (1968).
78. V. J. VAJGAND & F. F. GAÁL, Determination of tertiary amines and salts of organic acids in acetic acid by catalytic thermometric titration, *Talanta*, **14**, 345 (1967).
79. V. J. VAJGAND, F. F. GAÁL & S. S. BRUSIN, Catalytic thermometric titrations in non-aqueous solvents by coulometrically generated titrant, *Talanta*, **17**, 415 (1970).
80. E. J. GREENHOW, Acetylation as a means of end-point indication in the catalytic thermometric titration of bases, *Analyst*, **102**, 584 (1977).
81. E. J. GREENHOW & L. E. SPENCER, 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**, 82 (1974).
82. E. J. GREENHOW, Thermometric iodimetry in non-aqueous solution, *Chem. Ind.*, 697 (1973).
83. O. E. S. GODINHO, M. T. GRASSI, I. M. RAIMUNDO, JR., L. M. ALEIXO & G. OLIVEIRA NETO, Use of cumene hydroperoxide as an end-point indicator in the titration of bases by catalytic thermometric titrimetry, *Analyst*, **115**, 761 (1990).
84. E. J. GREENHOW & M. KASHANIPOUR, Ionic polymerisation as a means of end-point indication in non-aqueous thermometric titrimetry. Part XJJ. Acetals and cyclic ethers as end-point indicators in the titration of organic bases, *Analyst*, **110**, 1209 (1985).
85. E. J. GREENHOW & L. A. DAJER DE TORRIJOS, 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**, 801 (1979).
86. E. J. GREENHOW & A. A. SHAFI, The determination of weak acids in aqueous solution by catalytic thermometric titrimetry, *Talanta*, **23**, 73 (1976).
87. E. J. GREENHOW, Acrylonitrile as an end-point indicator in the thermometric titration of weak acids, *Chem. Ind.*, 422 (1972).

88. O. E. S. GODINHO, I. M. RAIMUNDO, JR., L. M. ALEIXO & G. OLIVEIRA NETO, Titration of proteins in dimethyl sulphoxide-water mixtures, *Analyst*, **116**, 1181 (1991).
89. E. J. GREENHOW, Cyclohexanone and propiophenone as end-point indicators in the thermometric titration of acidic substances, *Chem. Ind.*, 456 (1974).
90. E. J. GREENHOW & L. E. SPENCER, Acetaldehyde as an end-point indicator in the catalytic thermometric titration of weak acids, *Talanta*, **24**, 201 (1977).
91. F. F. GAÁL, B. Dj. AVRAMOVIC & V. J. VAJGAND, Application of the aldehyde reactions for the endpoint detection in the catalytic thermometric titration of acids, *Microchem. J.*, **27**, 231 (1982).
92. E. J. GREENHOW & L. E. SPENCER, Ionic polymerisation as a means of end-point indication in non-aqueous thermometric titrimetry. Part VJJ. The determination of o-alkyl dithiocarbonates and metal iodides, *Analyst*, **100**, 747 (1975).
93. E. J. GREENHOW & L. E. SPENCER, Ionic polymerisation as a means of end-point indication in non-aqueous thermometric titrimetry. Part JX. Determination of dithiocarbamates and phosphorodithioates, *Analyst*, **101**, 777 (1976).
94. G. L. JEYARAJ & E. J. GREENHOW, Applications of non-aqueous catalytic thermometric iodimetry, *Anal. Proc.*, **19**, 326 (1982).
95. K. C. BURTON & H. M. N. H. IRVING, The determination of microgram quantities of mercury (JJ) and silver (J) by thermometric titration, *Anal. Chim. Acta*, **52**, 441 (1970).

FORMALDEÍDO: POLÍMEROS E REAÇÕES

Como o produto de despolimerização do paraformaldeído (indicador termométrico empregado nesse trabalho) é o formaldeído, apresentamos, a seguir, algumas de suas propriedades e reações que podem ser importantes para a análise dos resultados das titulações termométricas.

## 1. FORMALDEÍDO

O formaldeído é o composto carbonílico mais simples, sendo o primeiro da série dos aldeídos alifáticos.

Foi descoberto por Burtlerov em 1859. É obtido industrialmente a partir da oxidação do metanol empregando catalisador metálico, como prata, ou óxidos metálicos. Praticamente todo o formaldeído é produzido como solução aquosa contendo de 30 a 56% em peso, e metanol (estabilizador)<sup>1,2</sup>.

As soluções de formaldeído não são estáveis, podendo formar-se ácido fórmico e paraformaldeído (polímero do formaldeído), sendo que suas concentrações aumentam com o tempo de estocagem e dependem da temperatura. A baixas temperaturas de estocagem, minimiza-se a acidez e os efeitos de polimerização. Essa última é inibida pela adição de metanol (5-15% em peso) ou de estabilizantes, tais como hidroxipropil metil celulose, metil e etil celulose ou isoftalobisguanamina (100 ppm de aditivo)<sup>1</sup>, para prevenir a precipitação de polímeros<sup>2</sup>.

O formaldeído possui um átomo de carbono e não apresenta hidrogênio  $\alpha$ , não sofre, portanto, reação de adição tipo aldol com outra molécula de formaldeído. Ele sofre uma série de reações que não ocorrem com a maioria dos aldeídos, visto que possui apenas dois átomos de hidrogênio ligado ao grupo carbonílico. Devido a sua reatividade e versatilidade como intermediário químico<sup>1</sup>, pode ser empregado em um grande número de reações<sup>2</sup>. Além disso, por ser de custo relativamente baixo e alta pureza, o formaldeído tem-se tornado um dos mais importantes reagentes para fins industriais e de pesquisa química. É usado na forma de monômero anidro, solução, polímeros e derivados.

A cerca de 2.500 anos atrás, os gregos já usavam o formaldeído para embalsamar corpos. Atualmente é usado para preservar materiais biológicos<sup>3</sup>, como fungicida e bactericida<sup>1,4</sup>.

Devido a sua facilidade de polimerização, o formaldeído é muito útil na produção de polímeros sintéticos<sup>1,3</sup>, tais como resinas acetal, amino e fenólica (mais de 55% da demanda total), fertilizantes, agentes quelantes (EDTA e NTA), em acabamento de tecidos, piridina, produtos farmacêuticos, paraformaldeído e

trioxano, sendo esses últimos empregados como fonte de formaldeído em condições de baixo conteúdo de água ou anidra<sup>1,2</sup>.

## 2. POLIMERIZAÇÃO DO FORMALDEÍDO

À temperatura ambiente, o formaldeído monomérico puro é um gás (PE = -21°C) incolor de odor desagradável e sufocante; porém polimeriza-se gradualmente formando um sólido branco<sup>5</sup>.

Pode permanecer no estado líquido, se estiver puro, por pelo menos quatro horas sem que haja sinal de polimerização; porém, quando esta ocorre pode ser de forma explosiva<sup>3</sup>, particularmente em presença de impurezas<sup>6</sup>, tais como ácido, álcali e água.

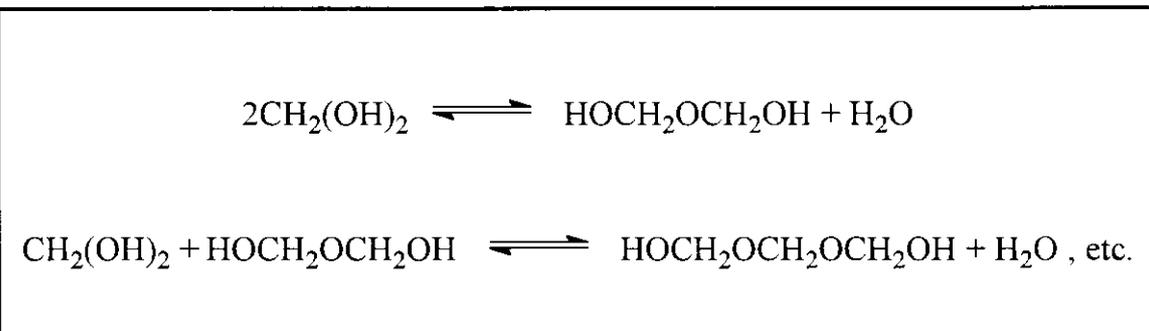
O formaldeído líquido é miscível em vários solventes que não contenham grupo hidroxila, como éter, clorofórmio e tolueno<sup>6</sup>.

É extremamente solúvel em água, reage com esta formando o monômero hidratado metileno glicol ( $\text{CH}_2(\text{OH})_2$ ), e muito pouco permanece na forma monomérica não hidratada<sup>7</sup>. Metileno glicol é estável apenas em solução aquosa; quando tenta-se isolá-lo, obtém-se um polímero superior ou formaldeído monomérico gasoso<sup>8</sup>. Em soluções alcoólicas também são formados polímeros<sup>6</sup>.

Em soluções diluídas, o formaldeído está quase todo na forma de metileno glicol. Em soluções mais concentradas também são encontrados outros polímeros hidratados de fórmula geral  $(\text{CH}_2\text{O})_n \cdot \text{H}_2\text{O}$ . As concentrações de até 34% estão presentes em quantidades apreciáveis polímeros com  $n$  no máximo igual a 3, ou seja  $(\text{CH}_2\text{O})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Soluções mais diluídas preparadas a partir de soluções mais concentradas contendo polímeros, apresentam espécies com peso molecular 30, ou seja, o da molécula de formaldeído não hidratado, indicando assim que soluções concentradas possuem polímeros que lentamente se dissociam com a diluição<sup>9</sup>.

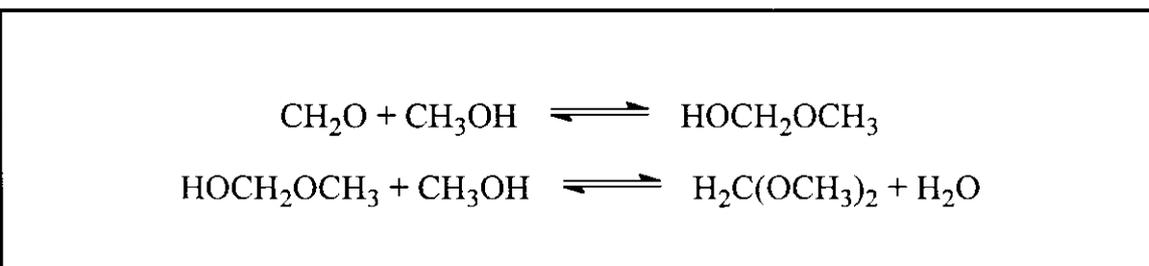
Na diluição de uma solução aquosa de formaldeído, há uma evolução instantânea de calor seguida por uma lenta absorção de calor. O calor liberado é devido apenas à diluição, enquanto que o calor gradualmente absorvido é devido a alguma mudança interna na solução, como a dissociação dos polímeros<sup>9</sup>.

Os produtos hidratados de polimerização estão em equilíbrio de acordo com as seguintes equações<sup>7</sup>:



A proporção de hidratos poliméricos aumenta com o aumento da concentração de formaldeído<sup>7,9</sup> e com a diminuição da temperatura<sup>7</sup>.

A formação de polímeros insolúveis é evitada pela adição de metanol. Essa estabilização provavelmente é devido a formação de um acetal instável, conforme as equações<sup>3</sup>:



Os polímeros do formaldeído podem ser classificados em dois grupos. Ao primeiro pertencem os polimetilenoglicóis e derivados, de fórmula geral  $(\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}_2\text{O}$ , sendo que o mais importante comercialmente é o paraformaldeído. O segundo grupo é formado pelos verdadeiros polioximetilenos,  $(\text{CH}_2\text{O})_n$ , são eles:  $\alpha$ -polioximetileno,  $\beta$ -polioximetileno,  $\gamma$ -polioximetileno,  $\delta$ -polioximetileno,  $\epsilon$ -polioximetileno,  $\alpha$ -trioximetileno (trioxano) e tetraoximetileno<sup>5</sup>.

O trioxano, trímico cíclico anidro do formaldeído (éter cíclico), é um sólido incolor e cristalino de odor semelhante ao clorofórmio, diferentemente dos outros polímeros que possuem o odor do formaldeído<sup>2,10</sup>. É obtido através da destilação de uma solução aquosa de formaldeído 60-65% contendo 2% de ácido sulfúrico.

Ele dissolve em água sem despolimerizar-se. Quando aquecido, vaporiza-se sem despolimerização, ao contrário do que acontece com os outros polímeros, como o paraformaldeído. O trioxano despolimeriza quando aquecido em sistema anidro com pequena quantidade de ácido forte (ácido sulfúrico) ou compostos ácidos (cloreto de zinco ou cloreto alumínio), liberando formaldeído numa taxa controlada, o que pode ser útil no preparo de intermediários, resinas fenólicas e em reações que exijam condições anidras<sup>10</sup>.

O paraformaldeído é um sólido branco com odor de formaldeído<sup>4</sup>. É uma mistura de polímeros lineares hidratados, poli(oximetileno glicóis) de comprimento de cadeia razoavelmente curtos,  $\text{HO}(\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$  (com  $n$  variando de 8 a 100)<sup>1</sup>.

O polímero é obtido através da evaporação à vácuo de uma solução aquosa a 50% de formaldeído. Uma alternativa empregando menor consumo de energia, é a produção catalítica a partir de solução aquosa de formaldeído, e tendo como catalisador ou carbonato de guanidina ou alquilamina terciária<sup>1</sup>.

O paraformaldeído comercial possui acidez média de 0,03% (como ácido fórmico). Pelo menos 90% do polímero na forma de pó passa através de uma peneira de 200 mesh<sup>1</sup>.

A polimerização do formaldeído gasoso extremamente seco (0,1 - 0,01% em água) em hidrocarboneto, a -30 °C, produz um polioximetileno linear (POM) de fórmula  $\text{HO}(\text{CH}_2\text{O})_x\text{H}$ , semelhante ao paraformaldeído, porém com alto grau de polimerização ( $x = 600 - 6000$ , dependendo da quantidade de água inicialmente presente)<sup>6</sup>.



Uma vez dissolvido em água, o paraformaldeído comporta-se como uma solução contendo formaldeído livre<sup>1</sup>.

Quando o paraformaldeído é dissolvido em água quente, a princípio, observa-se um alto grau de polimerização o qual desaparece posteriormente. Aparentemente o paraformaldeído dissolve como um polímero, e depois dissocia. Aumentando a temperatura da solução de formaldeído, diminui a polimerização, portanto, a despolimerização ocorre com absorção de calor<sup>9</sup>, o que concorda com o fato de que a polimerização do formaldeído formando paraformaldeído, é exotérmica<sup>12</sup>.

A dissolução do formaldeído em água é exotérmica, podendo compensar o calor absorvido na despolimerização do paraformaldeído<sup>12</sup>.

Quando aquecido, o paraformaldeído é parcialmente convertido a formaldeído e parcialmente sublimado sem alteração<sup>10</sup>.

Um dos principais usos do paraformaldeído é na manufatura de resinas<sup>12,13</sup> (polímeros sintéticos) envolvendo baixo conteúdo de água ou maior controle na taxa de reação. É frequentemente usado na produção de resinas de resorcinol, fenólicas, amínicas (com uréia e com melanina), quando deseja-se um alto teor de sólidos<sup>1</sup>.

Com a atual preocupação em relação ao meio ambiente, têm sido realizados vários estudos envolvendo a determinação de formaldeído em baixas concentrações, particularmente na atmosfera. Para a calibração dos métodos desenvolvidos, é necessário formaldeído gasoso monomérico puro. Devido a sua tendência a polimerização, o gás é obtido através da despolimerização do trioxano ou paraformaldeído<sup>14,15</sup>.

### **3. REAÇÃO COM SULFETO DE HIDROGÊNIO**

Sob condições fortemente ácidas, o formaldeído reage com sulfeto de hidrogênio formando um precipitado, o composto cíclico tritioformaldeído<sup>1</sup>.

### **4. REAÇÃO COM COMPOSTOS NITROGENADOS**

O formaldeído pode reagir com amônia, aminas primárias e secundárias, e com amidas. Essas reações podem ocorrer com o monômero hidratado ou com os polímeros, já que estes possuem as extremidades semelhantes às do monômero hidratado  $[\text{HOCH}_2\text{O} \cdot (\text{CH}_2\text{O})_n]$ <sup>1,16</sup>. O produto de reação depende do pH.

Produtos de importância industrial são obtidos das reações de formaldeído com amônia (hexametilenotetramina), com uréia e melanina (resinas amínicas)<sup>1,3,17</sup>.

## 5. REAÇÃO COM FENÓIS

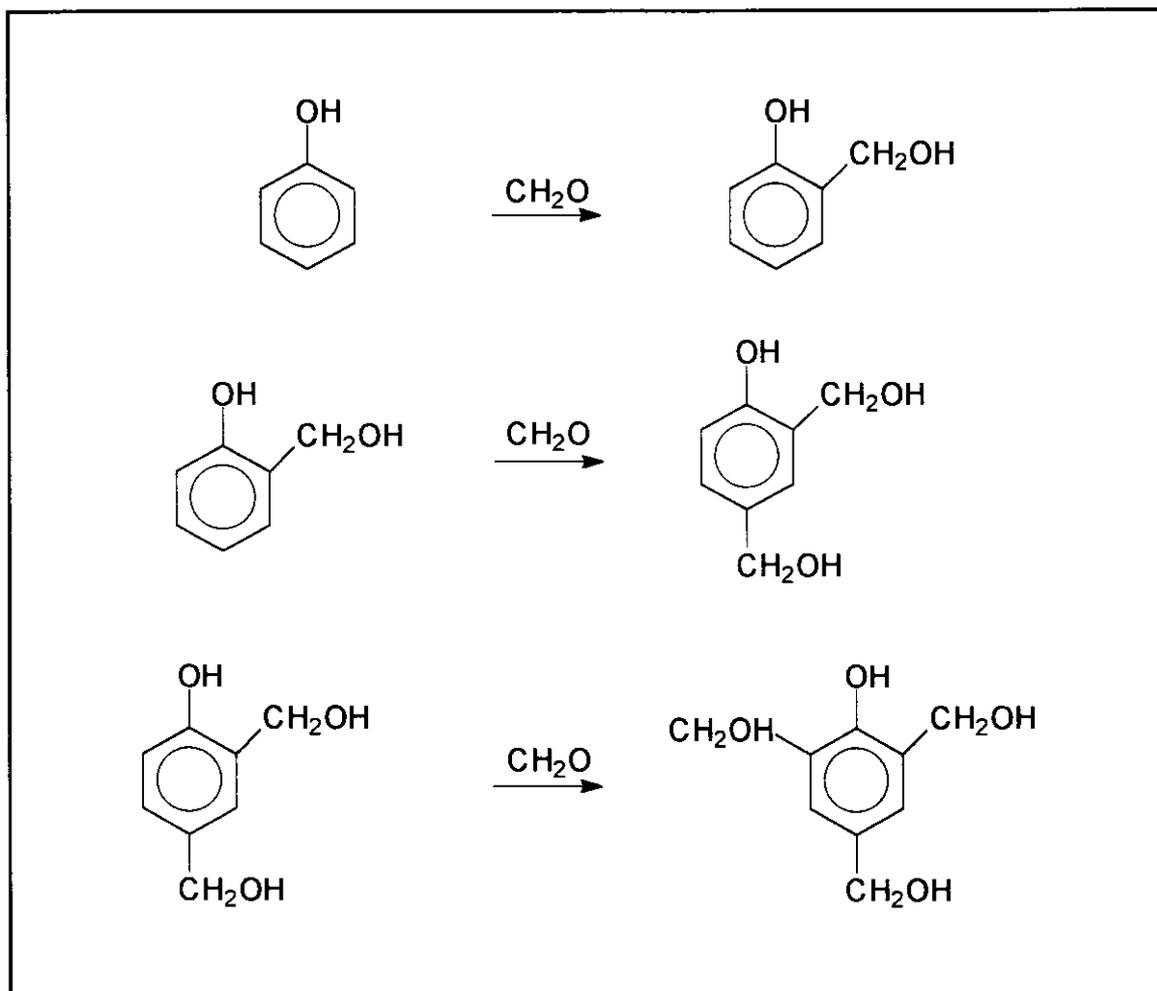
Resinas fenólicas são uma classe de materiais sintéticos que têm crescido nas últimas décadas, tanto em volume de produção quanto nos tipos de aplicações. Essas resinas possuem várias utilidades, como fabricação de adesivos, coberturas, laminados<sup>12</sup>; são também bases para produção de plásticos de alta resistência mecânica, baixa absorção de umidade, boas propriedades elétricas e resistência química<sup>18</sup>.

Fenóis reagem com aldeídos para dar produtos de condensação se houver posições livres sobre o anel benzênico *orto* e/ou *para* ao grupo hidroxila. O formaldeído é, de longe, o aldeído mais reativo e é usado quase que exclusivamente em produção comercial. Em processos industriais, a reação é sempre catalisada, ou por ácido ou por base<sup>17,19</sup>; embora existam estudos envolvendo reações não catalisadas<sup>20-22</sup>.

Bases catalisam a reação por converterem o fenol em íon fenóxido, que é mais reativo. O ácido catalisa a reação por protonar o formaldeído, aumentando a deficiência eletrônica do carbono da carbonila<sup>23</sup>.

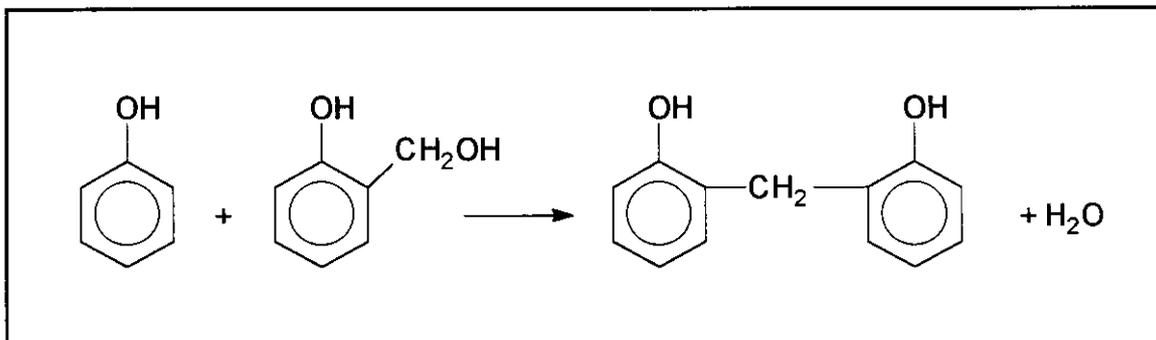
Os catalisadores básicos normalmente empregados são: hidróxidos de sódio, bário ou cálcio, carbonato de sódio e aminas. Os ácidos mais usados como catalisadores são: sulfúrico, clorídrico, *p*-toluenossulfônico, fosfórico e oxálico<sup>19</sup>.

A primeira etapa da reação é a formação de compostos de adição conhecidos como derivados metílo, a reação acontece nas posições orto ou para<sup>17,24</sup>:

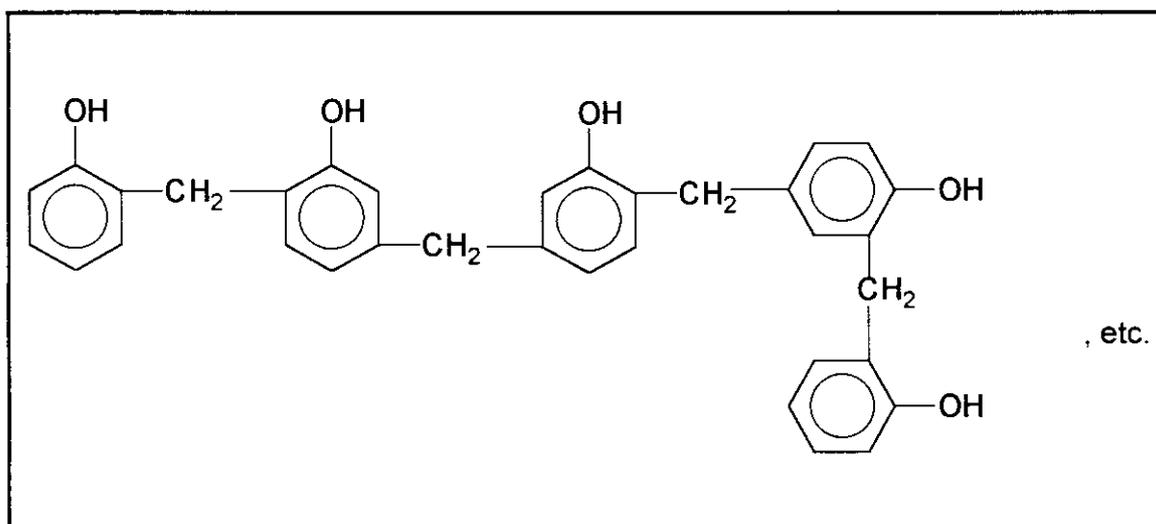


Esses produtos, os quais podem ser considerados os monômeros para polimerização subsequente, são formados mais satisfatoriamente em condições **neutra** ou **alcalina**.

Na presença de catalisador **ácido**, e com razão molar de formaldeído/fenol menor que 1, os derivados metilol condensam com o fenol para formar, primeiro, dihidroxifenil metano<sup>17,24</sup>:



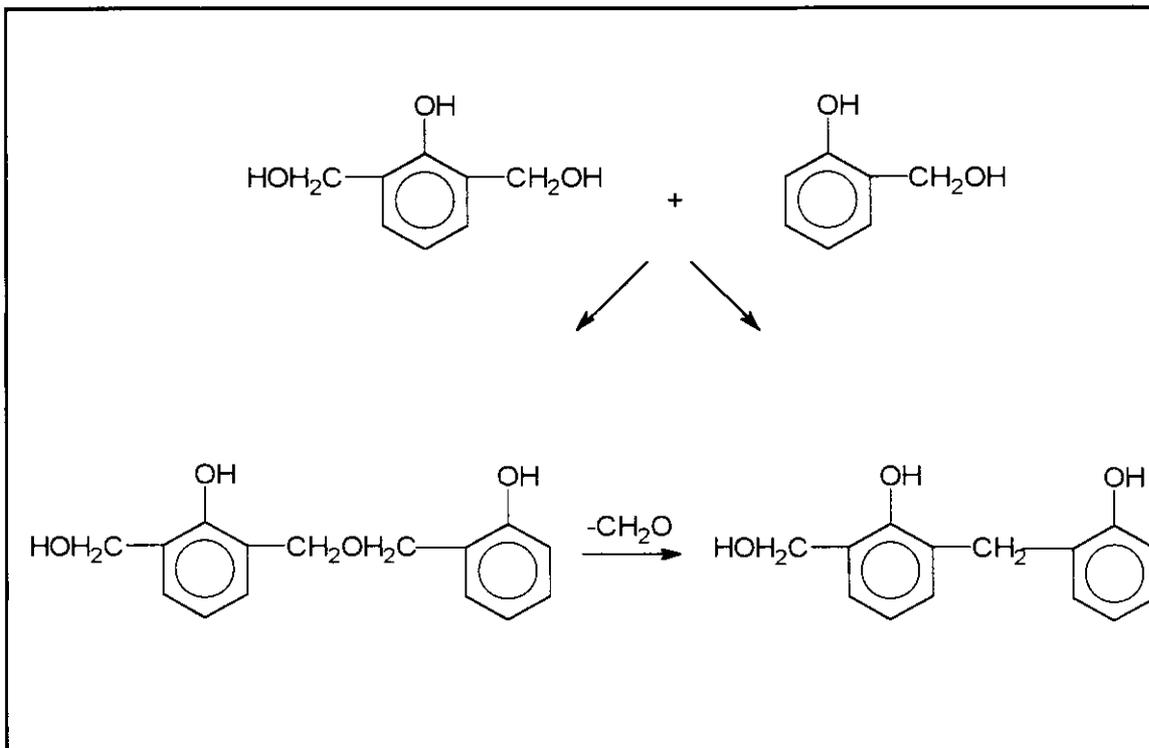
e, nas próximas condensação e formação de ponte metileno, forma-se um polímero linear fusível e solúvel chamado *NOVOLACS* com a estrutura:



Os pesos moleculares desses polímeros podem chegar a 1000, correspondendo aproximadamente a 10 unidades fenil. Esses materiais não reagem por si mesmo para produzir resinas com ligação cruzada, mas podem reagir com mais formaldeído para aumentar a razão molar de fenol para valores acima da unidade.

Na presença de catalisador **alcalino**, e com mais formaldeído, os fenóis metilol podem condensar ou através de ligações metileno ou através de outras

ligações. No último caso, a subsequente perda de formaldeído pode ocorrer, levando a formação de pontes metileno.



Produtos desse tipo, solúveis e fusíveis, contendo grupos álcoois, são chamados *RESOLES*. Se as reações que levam a sua formação ocorrem novamente, grande número de núcleos fenólicos podem condensar formando rede.

Em resumo, as quatro principais reações da química de resinas fenólicas são:

- a)** adição para dar fenóis metilol;
- b)** condensação de um fenol metilol e um fenol para dar uma ponte de metileno;
- c)** condensação de 2 grupos metilol para dar uma outra ponte;
- d)** decomposição de outras pontes formando pontes metileno e formaldeído, o último reagindo novamente

O tipo de catalisador e a razão molar dos reagentes são fatores determinantes da estrutura molecular e, portanto, das propriedades físicas das resinas<sup>19</sup>.

A reação entre fenol e formaldeído catalisada por base é bastante exotérmica, de tal forma que pode causar explosão durante a produção industrial de *RESOLES*<sup>12</sup>.

Fenóis substituídos também podem ser empregados quando se deseja um tipo especial de resina. Para isso, são usados alquil fenóis<sup>19,25</sup>, como os cresóis, xilenóis, *p*-tercbutilfenol, *p*-fenilfenol e *p*-nonilfenol<sup>13</sup>; e também bifenóis, como catecol, resorcinol e hidroquinona<sup>19</sup>.

A presença de substituintes volumosos ligados ao anel benzênico do fenol afeta a taxa de reação. Um grupo metila na posição *meta* (*m*-cresol) aumenta a taxa de reação<sup>26,27</sup>, mas no caso do cardanol (3-pentadecilfenol), que possui um substituinte volumoso, alguns sítios podem ser bloqueados, dificultando, por exemplo, a segunda adição na posição *orto*. Sendo assim, observa-se uma diminuição da taxa de reação do cardanol com relação ao fenol<sup>26</sup>.

## 6. REFERÊNCIAS

1. KIRK-OTHMER, *Encyclopedia of chemical technology*, 3ª ed., John Wiley & Sons, Nova Iorque, 1978, vol. 11, pag. 231.
2. C. R. NOLLER, *Química de los compuestos orgánicos*, 2ª ed., Editorial Médico-Quirúrgica, Buenos Aires, 1968.
3. R. B. SEYMOUR & G. B. KAUFFMAN, Formaldehyde: a simple compound with many uses, *J. Chem. Ed.*, **69**, 457 (1992).
4. W. WEINBERGER, Method for determination of small quantities of paraform in various mixtures, *Ind. Eng. Chem.*, **3**, 357 (1931).
5. F. WALKER, Formaldehyde and its polymers, *Ind. Eng. Chem.*, **23**, 1220 (1931).
6. F. WALKER, Some properties of anhydrous formaldehyde, *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 2821 (1933).
7. J. F. WALKER, Distillation of formaldehyde solutions, *Ind. Eng. Chem.*, **32**, 1016 (1940).
8. F. WALKER, Early history of acetaldehyde and formaldehyde, *J. Chem. Ed.*, 546 (1933).
9. F. WALKER, The state of formaldehyde in aqueous solutions, *J. Phys. Chem.*, **35**, 1104 (1931).

10. J. F. WALKER & P. J. CARLISLE, Trioxane, *Chem. Eng. News*, **21**, 1250 (1943)
11. M. WADANO, C. TROGUS & K. HESS, Kinetische Untersuchungen an wäßrigen Formaldehyd-Lösungen, *Chem. Ber.*, **67**, 174 (1934).
12. E. KUMPINSKY, A study on resol-type phenol-formaldehyde runaway reactions, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **33**, 285 (1994).
13. C. N. CASCAVAL, D. ROSU & F. MUSTATA, Synthesis and characterization of some para-nonylphenol formaldehyde resins, *Eur. Polym. J.*, **30**, 329 (1994).
14. R. E. MÜLLER & U. SCHURATH, Generation of formaldehyde in test atmospheres with low concentrations of hydrogen and carbon monoxide, *Anal. Chem.*, **55**, 1440 (1983).
15. F. F. ANDRAWES, Detection fo traces of formaldehyde in pure air by gas chromatography and helium ionization detection, *J. Chromatogr. Sci.*, **22**, 506 (1984).
16. R. G. KALLEN & W. P. JENCKS, Equilibria for the reaction of amines with formaldehyde and protons in aqueous solution, *J. Biol. Chem.*, **241**, 5864 (1966).
17. F. W. BILLMEYER, JR., *Textbook of Polymer Science*, John Wiley & Sons, Cingapura, 1984, pag. 436.
18. P. BELOV, *Fundamentals of petroleum chemicals technology*, Mir Publishers, Moscou, 1970, pag. 381.
19. KIRK-OTHMER, *Encyclopedia of chemical technology*, 3<sup>a</sup> ed., John Wiley & Sons, Nova Iorque, 1978, vol. 17, pag. 384.
20. G. CASIRAGHI, G. CASNATI, M. CORNIA, A. POCHINI, G. PUGLIA, G. SARTORI & R. UNGARO, Selective reactions using metal phenoxides. Part 1. Reactions with formaldehyde, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, 318 (1978).
21. G. CASIRAGHI, G. CASNATI, G. PUGLIA & G. SARTORI, Selective reactions between phenols and formaldehyde. A superior synthesis of salicyl alcohols, *Synthesis*, 124 (1980).
22. G. CASIRAGHI, G. CASNATI, A. POCHINI, G. PUGLIA, R. UNGARO & G. SARTORI, Uncatalyzed phenol-formaldehyde reactions. A convenient

- synthesis of substituted 2,2'-dihydroxy-diphenylmethanes, *Synthesis*, 143 (1981).
23. R. T. MORRISON & R. N. BOYD, 5<sup>a</sup> ed., *Organic chemistry*, Allyn and Bacon, inc., Boston, 1987, pag. 1043.
  24. M. F. G. LOUSTALOT, S. LARROQUE, P. GRENIER, J. P. LECA & D. BEDEL, Phenolic resins: 1. Mechanisms and kinetics of phenol and of the first polycondensates toward formaldehyde in solution, *Polymer*, **35**, 3046 (1994).
  25. M. S. CHETAN, R. S. GHADAGE, C. R. RAJAN, V. G. GUNJIKAR & S. PONRATHNAM, Thermolysis of orthonovolacs. Part 1. Phenol-formaldehyde and *m*-cresol-formaldehyde resins, *Thermochim. Acta*, **228**, 261 (1993).
  26. S. H. BAKSHI & N. KRISHNASWAMY, Studies on cardanol-formaldehyde reaction: Part J - effect of long side chain on the reactivity of cardanol, *Indian J. Chem.*, **3**, 503 (1965).
  27. M. M. SPRUNG, Reactivity of phenols toward paraformaldehyde, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 334 (1941).

PETRÓLEO E DERIVADOS

## 1. PETRÓLEO

Petróleo é constituído por uma mistura extremamente complexa de substâncias cuja natureza química depende de sua origem e história geológica. Há uma predominância de hidrocarbonetos saturados e aromáticos. Em menor quantidade estão presentes compostos sulfurados, nitrogenados, oxigenados e organometálicos. Essas espécies são chamadas impurezas oleofílicas<sup>1</sup>.

Em geral, nos casos onde o conteúdo de compostos oxigenados é maior, o óleo esteve exposto por períodos prolongados à atmosfera de oxigênio, durante ou após a produção<sup>2</sup>.

A maior parte dessas impurezas estão distribuídas ao longo da escala de massas moleculares, e portanto de ponto de ebulição, entre os constituintes do petróleo, podendo estar presentes em diversas frações. Dessa forma, torna-se impraticável remover essas impurezas do petróleo cru. São realizados tratamentos nas frações que os contêm para eliminar seus efeitos indesejáveis ou para a remoção das impurezas<sup>1</sup>. Por exemplo, o percentual de ácidos naftênicos é relativamente pequeno, mas no processo de fracionamento há uma concentração nos destilados médios, particularmente no querosene, sendo posteriormente removidos através de tratamento adequado<sup>1,3</sup>.

Água, sais, argilas, areia e sedimentos proveniente da corrosão de equipamentos, também são encontrados no petróleo cru, e são chamados impurezas oleofóbicas<sup>1</sup>.

O petróleo precisa ser submetido a uma avaliação para a obtenção de suas principais características de modo a fornecer informações quanto a seu valor comercial e seu comportamento quando estiver sendo processado. Dentre os vários testes, são determinadas sua acidez total e fraca (mg KOH/g) através dos métodos NP-1611 ou ASTM D 664<sup>1</sup>.

## 2. DERIVADOS DE PETRÓLEO

### 2.1. REFINO

O refino do petróleo consiste em uma série de beneficiamentos pelos quais passa o mineral bruto, ou seja, separar as frações desejadas, processá-las e industrializá-las em produtos vendáveis<sup>4</sup>.

Os componentes mais viscosos e pesados correspondem às moléculas contendo um grande número de átomos de carbono, e as leves e voláteis correspondem aos compostos de cadeias menores<sup>4</sup>.

Numa refinaria de petróleo existem várias unidades de processamento<sup>4</sup>. Inicialmente o petróleo é submetido a uma destilação à pressão atmosférica (destilação primária), sendo separados gasolina, querosene, diesel ou gasóleo. A fração não destilada, chamada cru reduzido ou resíduo atmosférico, é posteriormente submetida a uma destilação à vácuo para que não haja decomposição devido ao calor, sendo obtidos um gasóleo leve, frações de óleo lubrificante, as quais serão submetidas a um refino adicional, e óleo combustível.

O gasóleo é a fração com ponto de ebulição superior ao querosene e inferior aos lubrificantes. Pode ser usado como combustível ou então reprocessado para obtenção de gasolina (craqueamento), ácidos naftênicos<sup>3,4</sup> ou óleos de absorção<sup>4</sup>.

## 2.2. QUEROSENE DE AVIAÇÃO

O querosene de aviação, empregado como combustível de turbina, é obtido na unidade de destilação atmosférica, sendo formado por uma mistura de hidrocarbonetos parafínicos (~57%), naftênicos (~26%), aromáticos (~17%) e olefínicos (<1%), sendo os dois últimos os mais facilmente oxidáveis<sup>1</sup>.

Além dos hidrocarbonetos, estão presentes, em menor quantidade, compostos de enxofre, oxigênio e nitrogênio, considerados contaminantes. São adicionados também aditivos (antioxidantes, desativadores de metal, inibidores de corrosão, inibidores de congelamento de combustível e aditivos antiestáticos), para que o produto final possua as características adequadas<sup>1</sup>.

Para que o querosene de aviação possa ser empregado com segurança, deve atender a certos requisitos para garantir que ele se mantenha como um líquido homogêneo nos tanques de aviação e no sistema de combustível<sup>1</sup>.

Como já mencionado, durante o refino do petróleo há acúmulo de ácidos na fração correspondente ao querosene, sendo necessários tratamentos para a sua remoção<sup>1</sup>.

Durante sua utilização em turbinas, o querosene está sujeito a aquecimento. Com a elevação da temperatura há um crescimento na absorção de oxigênio, aumentando a possibilidade de oxidação. Moléculas contendo oxigênio, como os ácidos, têm efeito negativo sobre a estabilidade térmica<sup>1</sup>.

Levando-se em consideração esses dois fatores, a determinação da acidez total é um dos testes ao qual o querosene deve ser submetido, sendo que o máximo permitido é 0,015 mg KOH/g (ASTM 3242)<sup>1</sup>.

### 2.3. ÓLEO DIESEL

Óleo diesel é uma mistura de hidrocarbonetos de pontos de ebulição entre 150 e 370 °C. Sua composição é muito variável, sendo encontrados compostos parafínicos, naftênicos e aromáticos, se obtido por destilação direta, e também olefinicos, quando o diesel contém produtos de craqueamento<sup>1</sup>.

No Brasil são produzidos três tipos de diesel: comum, experimental e especial (usado apenas pela marinha). Apenas para esse último é preciso determinar-se a acidez total, que deve ser de, no máximo, 0,1 mg KOH/g (ASTM D 974)<sup>1</sup>.

### 2.4. LUBRIFICANTE

Quando duas superfícies que estão em contato movem-se uma em relação à outra, surge uma resistência que tende a opor-se ao movimento<sup>1</sup>.

Lubrificação é o fenômeno de redução desse atrito pela introdução de uma substância, o lubrificante, entre as superfícies. A função do lubrificante é possibilitar que o movimento se faça com um mínimo de aquecimento, ruído e desgaste<sup>5</sup>.

A lubrificação mais comum é a fluida e, em geral, é feita por um óleo mineral derivado do petróleo<sup>5</sup>. Suas propriedades são dependentes da natureza do petróleo usado em sua fabricação, e do processo de refinação empregado<sup>1,5</sup>.

Os óleos lubrificantes derivados do petróleo são compostos principalmente por hidrocarbonetos parafínicos e naftênicos, podendo conter aromáticos em pequenas quantidades, e mesmo olefinicos. Dependendo do petróleo e da predominância dos hidrocarbonetos existentes na fração usada, os óleos lubrificantes podem ser classificados em parafínicos ou naftênicos<sup>1,5</sup>.

Os lubrificantes são obtidos a partir da destilação a vácuo do cru reduzido (resíduo da destilação atmosférica). As frações assim obtidas são submetidas a diversos tratamentos dando origem aos óleos básicos. Esses são misturados convenientemente de forma a obter-se a viscosidade desejada<sup>1,5</sup>.

Para melhorar as propriedades dos lubrificantes são adicionados aditivos como: antioxidantes, inibidores de corrosão, detergentes, dispersantes, inibidores de ferrugem, neutralizantes de ácidos, dentre outros.

Alguns dos aditivos empregados podem ter propriedades ácidas como: ácidos alquenil-succínicos e seus derivados, e alcoil-tioacéticos e seus derivados, que funcionam como inibidores de ferrugem em todos os tipos de lubrificantes;

ácidos graxos e organofosforoso, com função anti-ruído em fluidos para transmissão automática. Fenóis também podem ser adicionados como agentes antioxidantes em lubrificantes de motor<sup>5</sup>.

Além dos testes químicos e físicos aos quais o óleos básicos e acabados são submetidos logo após sua fabricação, sua qualidade só pode ser comprovada após sua aplicação e seu desempenho em serviço. Sua performance está relacionada à composição química, dependendo, portanto, do petróleo bruto, do processo de refino, dos aditivos adicionados e do balanceamento das formulações<sup>5</sup>.

As análises dos óleos usados são muito úteis para a manutenção preventiva<sup>1</sup>.

O grau de acidez ou alcalinidade de um óleo pode ser avaliado pelo seu número de neutralização. Os óleos minerais puros têm número de neutralização menores que 0,10 mgKOH/g. Com a adição de aditivos, a acidez normalmente apresenta valores bem maiores.

O número total de ácido (índice de acidez) pode ser obtido por titulação empregando um indicador visual, no caso de óleos novos e claros (MB-101). Para óleos usados ou escuros é difícil observar a viragem do indicador; aplica-se então o método potenciométrico (ASTM D 664)<sup>1,5</sup>.

Esse teste é muito útil no controle de óleos usados, podendo ser determinante para avaliação do limite de uso de um lubrificante, já que, em serviço, eles tendem a acumular produtos ácidos, resultantes de sua própria oxidação ou deterioração<sup>1,5</sup>.

Devido as diferenças de natureza dos ácidos orgânicos que se formam como resultado da oxidação em serviço, não é possível associar o número de neutralização com a corrosividade do óleo<sup>5</sup>.

## **2.5. ÓLEO MINERAL ISOLANTE**

Óleo isolante é um produto de petróleo, usado em transformadores, disjuntores, chaves elétricas (esses são chamados de óleo de transformador), capacitores e cabos elétricos. Possui duas funções básicas: isolar, por não permitir a formação de arco entre dois condutores com diferença de potencial; e resfriar, por dissipar o calor proveniente da operação do equipamento elétrico<sup>1,5</sup>.

Para que o óleo possa cumprir suas funções ele deve estar livre de umidade e contaminantes, ter baixa viscosidade, ser resistente à oxidação e à

formação de ácidos e borra durante estocagem, tratamento e utilização no equipamento<sup>1,5</sup>.

O óleo de transformador circula continuamente em temperaturas relativamente altas (45 a 95 °C), em contato com o oxigênio do ar e com o cobre, que atua cataliticamente na oxidação do óleo<sup>5</sup>. Os produtos de oxidação prejudicam suas funções dielétricas e de refrigeração, reduzindo a vida útil do transformador<sup>1</sup>. Para retardar a oxidação pode ser adicionado o *diterctbutylparacresol*, que atua como inibidor<sup>1,5</sup>.

A reação de hidrocarbonetos com oxigênio, dá origem a uma série de produtos indesejáveis. Além da oxidação, ocorrem reações de polimerização, condensação e rompimento de cadeias. Os principais produtos de oxidação de óleos naftênicos são ácidos<sup>1</sup>.

É necessário verificar o óleo do transformador a cada 6 meses, quanto ao poder dielétrico, a formação de depósitos e determinar sua acidez, pois através dessa pode-se avaliar a oxidação, e também verificar a existência de ácidos corrosivos de baixo peso molecular<sup>5</sup>.

Um baixo índice de acidez total do óleo é necessário para minimizar corrosão e condução elétrica. O aumento da acidez indica a necessidade de substituição<sup>1</sup>.

Os óleos isolantes são classificados em: tipo A, de caráter naftênico (importado), e tipo B, de caráter parafínico (produzido pela Petrobrás)<sup>1</sup>. O índice de neutralização dos dois tipos de óleo deve ser de no máximo 0,04 mgKOH/g (ASTM D 664 e D 974)<sup>5</sup>.

Quando o óleo em serviço estiver fora das especificações pode ser recondicionado (tratamento físico) ou recuperado (tratamento químico); dependendo do caso, nenhum desses tratamentos é suficiente para devolver as características isolantes<sup>5</sup>.

### 3. ÁCIDOS EM PETRÓLEO

Os compostos oxigenados de maior importância presentes no petróleo são os ácidos<sup>6</sup>.

O primeiro trabalho de pesquisa sobre a natureza dos ácidos em petróleo foi publicada por Helle Medinger, em 1874.

Em 1883, Markovnikoff chegou a conclusão que os ácidos existentes no petróleo eram carboxílicos e os chamou de "ácidos naftênicos". Atualmente,

ácidos naftênicos são entendidos como ácidos carboxílicos mono ou policíclicos saturados<sup>3</sup>.

Até cerca de 1955 não havia muitos trabalhos sobre isolamento de ácidos do petróleo devido a dificuldade de separação e a deficiência de equipamentos, sendo que poucos ácidos tinham sido isolados em alto grau de pureza. Com exceção dos ácidos graxos, o limite era de moléculas com 10 átomos de carbono<sup>3</sup>. Além disso, a maioria dos estudos envolviam os ácidos naftênicos, já que esses possuem interesse industrial, pois seus sais metálicos são empregados como agentes secantes, emulsificantes, de flotação, fungicida e inseticida para madeira, dentre outros<sup>2,3,7</sup>.

A quantidade total de ácidos em petróleo pode variar de valores negligenciáveis até 2% ou, mais excepcionalmente 3%<sup>3</sup>.

Como petróleos são misturas altamente complexas, com pequena porcentagem de ácidos, e cada amostra pode conter um grande número de classes desses compostos, o isolamento e caracterização é difícil e trabalhoso, e raramente apresenta resultados quantitativos<sup>8</sup>. Além disso, os ácidos são susceptíveis a alterações durante a manipulação<sup>9</sup>.

O processo de isolamento consiste basicamente de extração com base e posterior acidificação, seguida de várias etapas envolvendo purificação através de extrações e cromatografia de coluna, e derivatização para obtenção do éster<sup>10</sup> ou hidrocarboneto<sup>8,11-13</sup>, os quais são analisados através de métodos de alta resolução, como cromatografia gasosa acoplado à espectrometria de massa. Há algumas tentativas de determinação dos ácidos sem derivatização<sup>14</sup>.

Com presença quase universal em misturas cruas, porém em menor quantidade que os ácidos, encontram-se os fenóis<sup>3</sup>. Sua separação da fração ácida envolve uma sequência exaustiva de etapas<sup>15</sup>, havendo possibilidade de contaminação<sup>16</sup>.

Além do fenol, existem também carboxifenóis<sup>15,17</sup> e fenóis substituídos<sup>9,15,16,18</sup>, como cresóis e xilenóis.

Aparentemente, fenóis estão presentes em todas as frações de petróleo que atinjam seus pontos de ebulição. Acredita-se que haja um aumento do conteúdo de fenol durante o craqueamento, sendo os fenóis mais facilmente isolados dos produtos de craqueamento<sup>3</sup>.

Possivelmente, fenóis de baixo peso molecular, solúveis em água são extraídos por ela quando óleo e água estão em contato sob a terra<sup>3</sup>, o mesmo ocorrendo com ácidos carboxílicos parafínicos de baixo peso molecular<sup>19</sup>.

A determinação da estrutura dos ácidos carboxílicos presentes no petróleo é de interesse em geoquímica. Dentre os vários tipos de ácidos, estão os graxos<sup>9,20,21</sup>, isoprenóides<sup>8,20</sup>, terpenóides<sup>10,20,22</sup>, esteróides<sup>13</sup>, naftênicos<sup>11,23</sup>, aromáticos<sup>10,11</sup>, nafteno-aromáticos<sup>10,11</sup>, heterocíclicos<sup>11,12</sup>, dicarboxílicos<sup>7,8</sup>, cetoácidos<sup>8,24</sup>, aminoácidos<sup>7</sup>.

Muitos desses ácidos são encontrados também em seres vivos, sendo chamados de biomarcadores. Eles podem fornecer informações sobre a origem do petróleo.

Um exemplo de biomarcadores são os ácidos graxos normais que são encontrados em uma variedade de petróleos, e são também o maior componente de muitos organismos. Dentre os ácidos naturais presentes em organismos vivos, há uma predominância daqueles com número par de átomos de carbono, o mesmo ocorrendo no petróleo. Em sedimentos recentes, a distribuição de ácidos graxos normais é aproximadamente semelhante a dos ácidos graxos naturais. Geralmente, com o aumento da idade do sedimento, diminui a predominância dos ácidos com número par de carbono<sup>7,21</sup>.

Os ácidos isoprenóides são biomarcadores de grande interesse para os geoquímicos orgânicos, pois os ácidos pristânico e fitânico ocorrem em gordura de mamíferos; além disso, uma cadeia lateral da clorofila seria uma fonte de ácidos isoprenóides<sup>7</sup>.

Tem sido proposto que os ácidos carboxílicos sejam precursores dos hidrocarbonetos<sup>21</sup>. Podem fornecer informações sobre maturação<sup>25</sup>, migração<sup>20,26</sup>, biodegradação<sup>26,27</sup> e acumulação de petróleo. Além disso, eles são os responsáveis pela grande diminuição da tensão interfacial água/óleo, observada a pH alcalino<sup>7,15,17</sup>.

A importância dos ácidos do petróleo não se limita a estudos geoquímicos, mas também é de interesse do ponto de vista da produção.

Apesar de apresentar-se em pequenas quantidades, os ácidos e outros compostos contendo oxigênio, nitrogênio e enxofre possuem características polares, sendo determinantes para o comportamento do petróleo nas operações de produção, tratamento, transporte e refino<sup>28</sup>. No geral, o aumento da acidez do petróleo é acompanhado pelo aumento da polaridade<sup>29</sup>. Quanto maior sua polaridade, pior sua qualidade, devido a dificuldades de processamento<sup>29</sup>, levando inclusive a estabilização de emulsão de água em óleo<sup>28,29</sup>.

Um problema enfrentado no caso de petróleos muito ácidos é a corrosão. Dos vários ácidos os mais nocivos são os naftênicos, provocando corrosão pela conhecida acidez naftênica<sup>28</sup>.

#### **4. ÍNDICE DE ACIDEZ**

A acidez de petróleo é determinada através de sua titulação com solução alcoólica de KOH. Como nos óleos estão presentes várias espécies ácidas, cujas estruturas e proporções variam de um óleo para outro, e que não podem ser quantificadas individualmente, não é possível calcular a acidez em termos de moles de ácidos. Uma forma conveniente é expressar a acidez como o número de miligramas de KOH necessárias para neutralizar todas as espécies ácidas presentes em 1 g de amostra, ou seja, mg KOH/g. Esse é o chamado índice de acidez total ou número de ácido total.

São dois os tipos de acidez que podem estar presentes nos petróleos, isolada ou simultaneamente: acidez fraca e acidez forte. A primeira é devido a ácidos fracos, como os naftênicos, e a sais hidrolisáveis. A segunda é devido a presença de ácidos fortes, como o HCl, empregado nos métodos de produção, como a acidificação de poços. Normalmente a acidez forte é pequena ou nula. A acidez total é a soma da acidez forte e fraca<sup>30</sup>.

#### **5. CORROSÃO POR ÁCIDOS NAFTÊNICOS**

A corrosão observada nos equipamentos das refinarias possuem várias causas:

##### **a) Cloretos<sup>1,30</sup>**

Cloretos de cálcio e magnésio presentes nos crus podem sofrer hidrólise na torre de destilação atmosférica, formando ácido clorídrico, causando corrosão, basicamente no sistema de topo.

## b) Compostos de enxofre<sup>1,30</sup>

No petróleo existem várias espécies contendo enxofre: enxofre elementar, H<sub>2</sub>S, sulfetos alifáticos e aromáticos, polissulfetos, mercaptanas e dissulfeto.

Na realidade, o teor de enxofre não é indicativo de corrosividade. Esses compostos decompõem-se em quantidades significativas a partir de 260 °C, formando H<sub>2</sub>S, que é o agente corrosivo.

## c) Ácidos naftênicos

Os ácidos naftênicos atacam o aço carbono à temperatura entre 220 e 400 °C, sendo que seu efeito é máximo a cerca de 280 °C, temperatura a partir da qual começa a se decompor. A 400 °C todos os ácidos naftênicos estão irreversivelmente decompostos; dessa forma não se observa corrosão apreciável em unidades de craqueamento catalítico<sup>30</sup>.

Esses compostos são mais corrosivos à sua temperatura de condensação<sup>30,31</sup>, devido ao aumento da concentração em regiões localizadas. As gotículas do ácido produzem sulcos no metal. Se for evitada a condensação do vapor, a corrosão é quase insignificante<sup>30</sup>.

A corrosão também aumenta quanto maior o fluxo de óleo contendo ácidos naftênicos, levando a erosão da superfície dos equipamentos (corrosão-erosão)<sup>30,31</sup>.

Atualmente tem aumentado a preocupação com o conteúdo de ácidos naftênicos presentes em petróleos, já que muitos óleos que estão sendo processados possuem acidez elevada, resultando na corrosão de equipamentos<sup>30,31</sup>.

Como o teor de ácidos naftênicos varia de um petróleo para outro, o grau de corrosividade também é variável

Embora o índice de acidez total não seja uma medida do conteúdo de ácidos naftênicos, mas sim de todas as espécies ácidas presentes no petróleo, ele pode ser usado como um indicativo do teor desses ácidos, já que a IA superiores a 0,5 mg KOH/g é observada a corrosão naftênica<sup>31</sup>. Acima desse valor, surgem dificuldades de processamento<sup>32</sup>.

Embora a corrosão causada por ácidos naftênicos e H<sub>2</sub>S se manifestem na mesma faixa de temperatura, e seja difícil determinar qual a principal causa de ataque aos equipamentos, algumas medidas podem ser adotadas para minimizar a corrosão naftênica:

- a solução mais simples seria a mistura de crus de acidez elevada com acidez baixa, de forma a obter um índice de acidez de 0,5 mg KOH/g, porém isso não é viável na maioria dos casos;
- neutralização por adição de soda cáustica<sup>32</sup>, mas apresenta inconvenientes como alto consumo de soda e formação de emulsões, causando entupimentos<sup>30</sup>;
- utilização de material mais resistente à corrosão nos pontos mais vulneráveis dos equipamentos<sup>30,31</sup>;
- adição de inibidores de corrosão que reajam com o aço carbono formando um filme protetor na parede dos equipamentos<sup>31</sup>.

## 6. DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE ACIDEZ

A determinação da acidez de petróleo e derivados é uma prática de rotina nas refinarias e empresas que manipulam esses produtos, já que em vários casos esse teste faz parte do controle de qualidade.

Nessas análises são determinadas todas as espécies ácidas presentes originalmente no petróleo, as formadas durante seu processamento, os produtos de decomposição da amostra em serviço e, também, as substâncias ácidas incorporadas como aditivos.

Em geral, o índice de acidez é determinado seguindo os métodos da ASTM (*American Society Testing Materials*), ou de adaptações desses.

As amostras são dissolvidas em uma mistura de tolueno e isopropanol contendo uma pequena quantidade de água, e então tituladas com solução alcoólica padrão de KOH 0,1 mol/l.

O ponto final da titulação é obtido através da viragem do indicador  $\alpha$ -naftolbenzeína (ASTM D 974<sup>33</sup>), que apresenta cor laranja em meio ácido e vira para verde ou marrom esverdeado.

Esse método é limitado a amostras claras cujas colorações não impessam a observação do ponto final. Pode-se determinar ácidos com constantes de dissociação maiores que  $10^{-9}$ . Espécies com constantes menores não interferem na análise. O teste é aplicável a amostras com IA entre 0 e 250 mgKOH/g, sendo necessárias massas de amostra entre 20,0 e 0,2 g. No caso de amostras escuras pode-se empregar massas menores, sendo que o limite inferior de 0,2 g deve ser mantido.

A amostra dissolvida também pode ser titulada potenciométricamente, utilizando-se eletrodo de vidro como eletrodo indicador, e eletrodo de calomelano como referência (ASTM D 664<sup>34</sup> e NP-1611<sup>35</sup>).

A curva potenciométrica pode ser obtida manual ou automaticamente. O ponto final é dado através de uma inflexão bem definida, ou através da primeira derivada da curva de titulação. Nos casos onde não se observa inflexão, é necessário empregar-se tampões orgânicos.

Esse método é aplicável a produtos novos ou usados, e não é afetado pela coloração da amostra. É possível resolver os constituintes em dois grupos: ácidos fortes e ácidos fracos, desde que a constante de ionização dos compostos mais fortemente ácido seja pelo menos 1000 vezes maior que a constante do ácido mais fraco. Amostras com IA entre 0,05 e 250 mgKOH/g podem ser analisadas, sendo necessárias massa entre 20,0 e 0,1g.

Nas situações em que a massa de amostra disponível é pequena, como o acompanhamento de óleo em serviço, nas quais nenhum dos testes acima é conveniente, pode-se empregar o método visual com o indicador  $\alpha$ -naftolbenzeína e titular com KOH 0,01 mol/l, em atmosfera de nitrogênio (ASTM D 3339<sup>36</sup>). Amostra com acidez muito baixa, como combustível para turbina de avião, também dever ser tituladas com KOH 0,01 mol/l (ASTM 3242<sup>37</sup> e NP-2300<sup>38</sup>).

A variação relativa dos IA de óleos que ocorre durante seu uso sob condições oxidativas, podem ser acompanhadas através desses métodos<sup>33,34,36,39</sup>.

A literatura apresenta ainda outros estudos sobre a determinação do índice de acidez de petróleo e derivados.

Quilty<sup>40</sup> determinou acidez de amostras de óleo novos e usados dissolvidos em isopropanol, por titulação termométrica convencional. Seus resultados não apresentam boa concordância com os do ASTM D 664, sendo, em geral, inferiores; no entanto, sugere sua aplicação em análise de rotina devido a sua rapidez e estabilidade.

Através da titulação potenciométrica com hidróxido de tetrabutilamônio e piridina-benzeno (1:1) como solvente, Buell<sup>41</sup> distinguiu os ácidos fracos e muito fracos presentes em petróleo.

O conteúdo de grupos hidroxil fenólicos em carvão foi determinado por Vaughan e Swithenbank<sup>42</sup> por titulação termométrica catalítica empregando piridina como solvente, acetona como indicador termométrico e KOH como

titulante. O valor obtido foi maior que por titulação potenciométrica, pois na termométrica são titulados fenóis com maior impedimento estérico.

Nakajima e Tanobe<sup>43</sup> titularam potenciometricamente ácidos fracos e muito fracos em frações pesadas de petróleo, como asfalto. Para isso usaram um solvente básico (piridina ou benzeno/piridina, 10+90) e adicionaram ácido benzóico e fenol, empregando hidróxido de tetrametilamônio em isopropanol-piridina (50+50), como titulante. Os ácidos fracos são titulados juntamente com ácido benzóico e os muitos fracos com o fenol.

Greenhow e Nadjafi<sup>44</sup> determinaram o índice de acidez de material betuminoso por titulação termométrica catalítica empregando acrilonitrila e acetona como indicador termométrico, sendo o primeiro mais satisfatório. Dos vários solventes testados, piridina foi a que proporcionou resultados mais próximos aos obtidos por titulação potenciométrica. O KOH em isopropanol mostrou-se um melhor titulante que o hidróxido de tetrametilamônio.

Grassi<sup>45</sup> obteve o índice de acidez de petróleo por titulação potenciométrica, empregando eletrodo indicador de aço inoxidável e como eletrodo de referência um fio de níquel-cromo, obtendo resultados compatíveis com a titulação potenciométrica com eletrodo de vidro. Para a titulação termométrica catalítica, usando acrilonitrila ou acetona, obteve-se IA muitos superiores aos da titulação potenciométrica com eletrodo de vidro, além de ter enfrentado problema de solubilidade com adição de indicadores, que são solventes polares.

A acidez de óleo isolante mineral foi obtida por Castle e Greenhow<sup>46</sup> por titulação termométrica catalítica empregando acrilonitrila como indicador. As amostras foram dissolvidas em tolueno e tituladas com hidróxido de tetra-n-butilamônio, adicionando reagente para eliminar interferências de radicais livres. Foram determinados ácidos fracos e muito fracos, sendo que na titulação com o indicador visual azul de timol foram titulados apenas ácidos fracos.

Borrull *et al.*<sup>47</sup> fizeram um estudo comparativo do índice de acidez obtido por titulação termométrica convencional, titulação potenciométrica e visual da ASTM, empregando o solvente do método ASTM, e KOH e hidróxido de tetrametilamônio em isopropanol como titulante. Chegaram a conclusão que através dos métodos oficiais determina-se apenas os ácidos com acidez semelhante ao ácido benzóico, e que pela titulação termométrica titula-se também ácido mais fraco com acidez próxima a do fenol.

Borrull *et al.*<sup>48</sup> também analisaram amostras de asfalto, sob condições semelhantes às anteriores. Na titulação termométrica convencional obtiveram duas inflexões na curva de titulação, a primeira com valor de acidez semelhante ao encontrado através do método potenciométrico, e a segunda correspondendo a neutralização de ácidos mais fracos. Dessa forma, os índices de acidez determinados através do método termométrico sempre foram superiores aos potenciométricos.

Fernández *et al.*<sup>49</sup> utilizaram um método de microtitulação em alta frequência para obter a acidez de lubrificantes novos e usados. As amostras foram dissolvidas em tolueno/etanol (7+3), e tituladas com hidróxido de tetrametilamônio, obtendo resultados mais reprodutíveis e rápidos que o método potenciométrico padrão.

Três técnicas foram aplicadas para a titulação de óleos de engenharia novos e usados dissolvidos, em tolueno/isopropanol/água: titulações condutométrica, termométrica e potenciométrica, com hidróxido de tetrametilamônio. De acordo com Pawlak *et al.*<sup>50</sup>, as duas primeiras técnicas são mais rápidas e reprodutíveis, e não ocorre envenenamento do detector por substâncias orgânicas.

## 7. REFERÊNCIAS

1. A. R. CAMPOS & E. LEONTSINIS, *Petróleo e derivados*, JR Ed. Técnica Ltda, Rio de Janeiro, 1989 (Coleção Tecnologia Brasileira nº 7).
2. W. A. GRUSE & D. R. STEVENS, *Chemical technology of petroleum*, 3ª ed., McGraw-Hill, Nova Iorque, 1960.
3. H. L. LOCHTE & E. R. LITTMANN, *The petroleum acids and bases*, Chemical Publishing CO., Inc., Nova Iorque, 1955.
4. J. NEIVA, *Conheça o petróleo*, 6ª ed., Expressão e Cultura, Rio de Janeiro, 1993.
5. C. R. S. MOURA & R. P. CARRETEIRO, *Lubrificantes e lubrificação*, JR Ed. Técnica Ltda, Rio de Janeiro, 1987 (Coleção Tecnologia Brasileira nº 3).
6. P. TISSOT & D. H. WELTE, *Petroleum formation and occurrence*, Springer-Verlag, Berlim, 1978, p. 360.
7. W. K. SEIFERT, *Carboxylic acids in petroleum and sediments*, in: *Progress in the chemistry of organic natural products*, vol. 32, Springer-Verlag, Viena, 1975, pag. 1.

8. W. K. SEIFERT, R. M. TEETER, W. G. HOWELLS & M. J. R. CANTOW, Analysis of crude oil carboxylic acids after conversion to their corresponding hydrocarbons, *Anal. Chem.*, **41**, 1638 (1969).
9. L. R. SNYDER, Petroleum nitrogen compounds and oxygen compounds, *Acc. Chem. Res.*, **3**, 290 (1970).
10. W. K. SEIFERT & R. M. TEETER, Preparative thin-layer chromatography and high resolution mass spectrometry of crude oil carboxylic acids, *Anal. Chem.*, **41**, 786 (1969).
11. W. K. SEIFERT & R. M. TEETER, Identification of polycyclic naphthenic, mono-, and diaromatic crude oil carboxylic acids, *Anal. Chem.*, **42**, 180 (1970).
12. W. K. SEIFERT & R. M. TEETER, Identification of polycyclic aromatic and heterocyclic crude oil carboxylic acids, *Anal. Chem.*, **42**, 750 (1970).
13. W. K. SEIFERT, E. J. GALLEGOS & R. M. TEETER, Proof of structure of steroid carboxylic acids in a California petroleum by deuterium labeling, synthesis, and mass spectrometry, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 5880 (1972).
14. J. B. GREEN, B. K. STIERWALT, J. S. THOMSON & C. A. TREESE, Rapid isolation of carboxylic acids from petroleum using high-performance liquid chromatograph, *Anal. Chem.*, **57**, 2207 (1985).
15. W. K. SEIFERT & W. G. HOWELLS, Interfacially active acids in a California crude oil. Isolation of carboxylic acids and phenols, *Anal. Chem.*, **41**, 554 (1969).
16. M. IOPPOLO, R. ALEXANDER & R. I. KAGI, Identification and analysis of  $C_0$ - $C_3$  phenols in some Australian crude oils, *Org. Geochem.*, **18**, 603 (1992).
17. W. K. SEIFERT, Effect of phenols on the interfacial activity of crude oil (California) carboxylic acids and the identification of carbazoles and indoles, *Anal. Chem.*, **41**, 562 (1969).
18. L. R. SNYDER, Nitrogen and oxygen compound types in petroleum. Total analysis of 400-700 °F distillate from a California crude oil, *Anal. Chem.*, **41**, 314 (1969).
19. A. E. BORGUND & T. BARTH, Migration behaviour of petroleum-associated short-chain organic acids, *Org. Geochem.*, **20**, 1019 (1993).

20. R. JAFFÉ, P. ALBRECHT & J. L. OUDIN, Carboxylic acids as indicators of oil migration: JJ. Case of the Mahakam Delta, Indonesia, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **52**, 2599 (1988).
21. K. A. KVENVOLDEN, Normal fatty acids in sediments, *J. Am. Chem. Soc.*, **44**, 628 (1967).
22. J. M. SCHMITTER, P. J. ARPINO & G. GUIOCHON, Isolation of degraded pentacyclic triterpenoid acids in Nigerian crude oil and their identification as tetracyclic carboxylic acids resulting from ring A cleavage, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **45**, 1951 (1981).
23. I. DZIDIC, A. C. SOMERVILLE, J. C. RAIA & H. V. HART, Determination of naphthenic acids in California crudes and refinery wastewaters by fluoride ion chemical ionization mass spectrometry, *Anal. Chem.*, **60**, 1318 (1988).
24. A. O. BARAKAT, T. M. PEAKMAN & J. RULLKÖTTER, Isolation and structural characterization of 10-oxo-octadecanoic acid in some lacustrine sediments from the Nördlinger Ries (southern Germany), *Org. Geochem.*, **21**, 841 (1994).
25. R. JAFFÉ & P. R. GARDINALI, Generation and maturation of carboxylic acids in ancient sediments from the Maracaibo Basin, Venezuela, *Advances in Organic Geochemistry 1989*, *Org. Geochem.*, **16**, 211 (1990).
26. R. JAFFÉ & M. T. GALLARDO, Application of carboxylic acid biomarkers as indicators of biodegradation and migration of crude oils from the Maracaibo Basin, Western Venezuela, *Org. Geochem.*, **20**, 973 (1993).
27. F. H. BEHAR & P. ALBRECHT, Correlations between carboxylic acids and hydrocarbons in several crude oils. Alteration by biodegradation, *Org. Geochem.*, **6**, 597 (1984).
28. I. M. R. A. BRÜNING, Polaridade: um novo parâmetro para a caracterização dos petróleos, *B. técn. PETROBRÁS*, **32**, 217 (1989).
29. I. M. R. A. BRÜNING, A polaridade dos petróleos brasileiros, *B. técn. PETROBRÁS*, **32**, 207 (1989).
30. P. P. C. BRANCO & M. A. RAMOS, Corrosão por ácidos naftênicos em unidades de processamento, *B. técn. PETROBRÁS*, **24**, 289 (1981).
31. E. B. KIBALA, H. L. CRAIG JR., G. L. RUSK, R. C. QUINTER & M. A. SUMMERS, Naphthenic acid corrosion in refinery settings, *Materials Performance*, **32**, 50 (1993).

32. A. P. SOUZA FILHO & E. P. PINTO, *Tratamento cáustico de petróleos*, Refinaria Alberto Pasqualini, Canoas, 1985.
33. ASTM D-974-87, Standard test method for acid and base number by color-indicator titration, Annual book of ASTM Standards, vol. 5.01, Easton, 1989, p. 333.
34. ASTM D-664-87, Standard test method for acid number of petroleum products by potentiometric titration, Annual book of ASTM Standards, vol. 5.01, Easton, 1989, p. 237.
35. NP-1611, rev. A, *Petróleo e derivado - determinação do índice de acidez*, PETROBRÁS, 1993.
36. ASTM D-3339-87, Standard test method for acid number of petroleum products by semi-micro color indicator titration, Annual book of ASTM Standards, vol. 5.02, Easton, 1989, p. 721.
37. ASTM D-3242-88, Standard test method for acidity in aviation turbine fuel, Annual book of ASTM Standards, vol. 5.02, Easton, 1989, p. 678.
38. NP-2300, *Determinação da acidez total em QAV-1*, PETROBRÁS, 1989.
39. ASTM D-4636-86, Standard test method for corrosiveness and oxidation stability of hydraulic oils, aircraft turbine engine lubricants, and other highly refined oils, Annual book of ASTM Standards, vol. 5.03, Easton, 1989, p. 486.
40. C. J. QUILTY, Determination of acidity in petroleum products by thermometric titrimetry, *Anal. Chem.*, **39**, 666 (1967).
41. B. E. BUELL, Differential titration of acids and very weak acids in petroleum with tetrabutylammonium hydroxide and pyridine-benzene solvent, *Anal. Chem.*, **39**, 762 (1967).
42. G. A. VAUGHAN & J. J. SWITHEBANK, The determination of phenolic hydroxyl groups in coal by thermometric titration, *Analyst*, **95**, 890 (1970).
43. T. NAKAJIMA & C. TANOBE, Determination of weak and very weak acids in bitumen and similar materials, *J. Inst. Petroleum*, **59**, 32 (1973).
44. E. J. GREENHOW & A. NADJAFI, Determination of the acidity of petroleum bitumens by catalytic thermometric titrimetry, *Anal. Chim. Acta*, **109**, 129 (1979).

45. M. T. GRASSI, *Introdução de um novo indicador termométrico nas titulações de bases e estudo de procedimentos titulométricos para a determinação da acidez de petróleo*, Tese de mestrado, UNICAMP, Campinas, 1990.
46. D. A. CASTLE & E. J. GREENHOW. The determination of weak acids in mineral insulating oils by catalytic thermometric titration, *Inst. Petroleum Publ. IP 75-015*, Inst. of Petroleum, London, 1975.
47. F. BORRULL, V. CERDÁ, J. GUASCH & J. TORRES, Determination of the acidity index of crude oils and petroleum derivatives by means of thermometric titrations. Comparison with other methods, *Thermochim. Acta*, **98**, 1 (1986).
48. F. BORRULL, J. GUASCH, J. TORRES & V. CERDÁ, Determination of the acidity index of asphalts by means of thermometric titrations. Comparison with other methods, *Thermochim. Acta*, **98**, 9 (1986).
49. T. FERNÁNDEZ, J. M. ROCHA, N. RUFINO, A. G. LUIS & F. G. MONTELONGO, High-frequency microtitrimetric determination of acidic and basic constituents in lubricating oils. Pat 1. Determination of total acid number, *Analyst*, **103**, 1249 (1978).
50. Z. PAWLAK, E. GIERSZ & G. URBANCZYK, Calorimetric, emf and conductometric studies of engine oils, *Thermochim. Acta*, **154**, 187 (1989).

CAPÍTULO III

PARTE EXPERIMENTAL

---

## SUMÁRIO

1. REAGENTES.....	57
2. EQUIPAMENTOS.....	58
3. AMOSTRAS.....	58
4. PREPARO DE SOLVENTES.....	58
5. CALIBRAÇÃO DA VELOCIDADE DO PAPEL DO REGISTRADOR	59
6. CALIBRAÇÃO DO FLUXO DO TITULANTE .....	59
7. CALIBRAÇÃO DO TERMISTOR.....	59
8. PREPARO DA SOLUÇÃO PADRÃO DE KOH EM ISOPROPANOL	59
9. TITULAÇÃO TERMOMÉTRICA CATALÍTICA.....	59
10. TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA.....	62
11. TITULAÇÃO VISUAL.....	62

## 1. REAGENTES

Tolueno (purificado na Planta Piloto do IQ - UNICAMP)  
Isopropanol (Aldrich)  
Dimetilsulfóxido (Aldrich)  
Dimetilformamida (Aldrich)  
Dimetilamida (Aldrich)  
Piridina (Merck)  
Clorofórmio (Merck)  
Etilenodiamina (Mallinckrodt)  
Acetonitrila (Mallinckrodt)  
Etanol (Synth)  
Peneira Molecular (13X ,4-8 mesh Aldrich)  
Paraformaldeído (Conego)  
S-trioxano (Eastman)  
Polietilenoglicol 600 (Oxitenol)  
Poliacetal (Aldrich)  
Polietilenoglicolmetiléter (Aldrich)  
 $\alpha$ -Naftolbenzeína (Merck)  
Fenolftaleína (Merck)  
Ácido benzóico (Fisher e Merck)  
Ácido bórico (Merck)  
Fenol (Carlo Erba)  
*o*-Cresol (Merck)  
*m*-Cresol (Merck)  
*p*-Cresol (Sigma)  
*o*-Nitrofenol (Merck)  
*m*-Nitrofenol (Merck)  
*p*-Nitrofenol (Fisher)  
Hidroquinona (Merck)  
Catecol (Aldrich)  
Resorcinol (Vetec)  
Ácido salicílico (Ecibra)  
Ácido 3-hidroxibenzóico (Aldrich)  
Ácido 4-hidroxibenzóico (Aldrich)  
Acetato de amônio (Cinética Química)

## 2. EQUIPAMENTOS

Termistor (1,7 k $\Omega$ )  
Ponte de Wheatstone  
Propulsor de seringa (Sage Instruments mod. 351)  
Seringa de vidro de 20 ml (Omega)  
Agitador magnético (Methrom mod. E 549)  
Registrador (ECB mod. RB)  
Eletrodo de vidro combinado com referência Ag/AgCl  
(Metrohm AG 9100)  
Potenciômetro (Micronal mod. B274)  
Circuito derivador  
Frasco de Dewar transparente de 50 ml  
Peneiras granulométrica da série de Tyler: 32, 48 e 100 mesh (Granutest)

## 3. AMOSTRAS

As amostras de petróleo e derivados foram cedidas pela Petrobrás. Os petróleos 1, 3, 4, 5, 6, 7 e 8, são provenientes da bacia Sergipe/Alagoas, e o petróleo 2 é uma mistura de 68% de óleo importado e 32% nacional.

Os óleos lubrificantes novos são da marca Atlantic (F3 AMO), e o óleo usado foi obtido a partir do descarte na troca de óleo de automóvel.

Os óleos isolantes usados, novo e recuperado, foram obtidos junto à Companhia Paulista de Força e Luz.

## 4. PREPARO DE SOLVENTES

### 4.1. ISOPROPANOL E DIMETILSULFÓXIDO

Cerca de 100 g de peneira molecular foi ativada por aquecimento entre 400 e 600 °C por 4 h. Em seguida foi resfriada em dessecador, sob vácuo, e rapidamente adicionada a 1l de solvente. Após um período de 24 h o solvente está seco e adequado para o uso.

### 4.2. PARAFORMALDEÍDO

O paraformaldeído foi triturado em almofariz e passado por uma peneira de 100 mesh. O material que passou pela peneira foi utilizado nas titulações termométricas.

## **5. CALIBRAÇÃO DA VELOCIDADE DO PAPEL DO REGISTRADOR**

Foi determinado o espaço percorrido pelo papel do registrador durante 1 minuto, para velocidade de 1 cm/min. Esse procedimento foi repetido até completar 10 minutos.

## **6. CALIBRAÇÃO DO FLUXO DO TITULANTE**

A calibração foi realizada para fluxo nominal do propulsor do 0,15 ml/min e seringa de 20 ml, com água destilada à temperatura ambiente. A água escoada por um período de 5 minutos foi pesada e calculado o seu volume. Esse procedimento foi repetido por mais sete vezes.

## **7. CALIBRAÇÃO DO TERMISTOR**

A calibração do termistor foi realizada acompanhando a variação correspondente de temperatura (termômetro) e tensão (registrador) de uma massa de água com temperatura inicial de 50 °C até a temperatura de 36 °C.

## **8. PREPARO DA SOLUÇÃO PADRÃO DE KOH EM ISOPROPANOL**

Foi preparada solução de KOH *ca* 0,1000 mol/l em isopropanol e mantida em repouso, num frasco plástico, por 24 horas. Em seguida, o sobrenadante foi transferido para outro frasco plástico fechado de forma a não permitir a entrada de CO<sub>2</sub>. Após 24 h, a base foi padronizada contra ácido benzóico em etanol, usando fenolftaleína como indicador, e descontado o volume de branco. Nessa concentração, não há alteração do título da base, por pelo menos 1 mês.

Solução de KOH 0,01 mol/l foi preparada através da diluição da solução 0,1 mol/l.

## **9. TITULAÇÃO TERMOMÉTRICA CATALÍTICA**

### **9.1. CONDIÇÕES GERAIS DE TITULAÇÃO**

Exceto quando mencionado, todas as titulações termométricas catalíticas foram realizadas empregando 10 ml de tolueno + 10 ml de isopropanol + 100 µl de água, que será chamado solvente de titulação ou solvente da ASTM, sem mencionar o volume que é fixo. A velocidade do papel do registrador foi de 1 cm/min., fluxo de adição de base de 0,15 ml/min e sensibilidade do registrador de 50 mV.

A figura 1 apresenta o esquema utilizado na titulação termométrica catalítica.

## **9.2. EFEITO DA GRANULOMETRIA DO PARAFORMALDEÍDO**

Ao solvente de titulação, foram adicionados cerca de 0,6 g de paraformaldeído que ficou retido em uma peneira de 32 mesh e titulado com solução KOH 0,1 mol/l em isopropanol. Esse mesmo procedimento foi realizado para o paraformaldeído que ficou retido na peneira de 48 e 100 mesh e também para o paraformaldeído que passou pela peneira de 100 mesh.

## **9.3. EFEITO DA MASSA DE PARAFORMALDEÍDO**

Foram adicionados 0,2 g de paraformaldeído ao solvente de titulação e titulado com KOH 0,1 mol/l em isopropanol. Esse mesmo procedimento foi seguido para 0,4; 0,6 e 0,8 g de paraformaldeído.

## **9.4. EFEITO DA LOCALIZAÇÃO DO PARAFORMALDEÍDO**

A titulação foi realizada com paraformaldeído adicionado à solução, permanecendo disperso sob agitação, ou com o indicador preso junto ao termistor através de um tecido de *nylon*, semelhante a uma rede de malha fina. As massa de paraformaldeído utilizadas nos dois casos foram de aproximadamente 0,05 g, 0,1 g e 0,2 g.

## **9.5. TITULAÇÃO DAS AMOSTRAS**

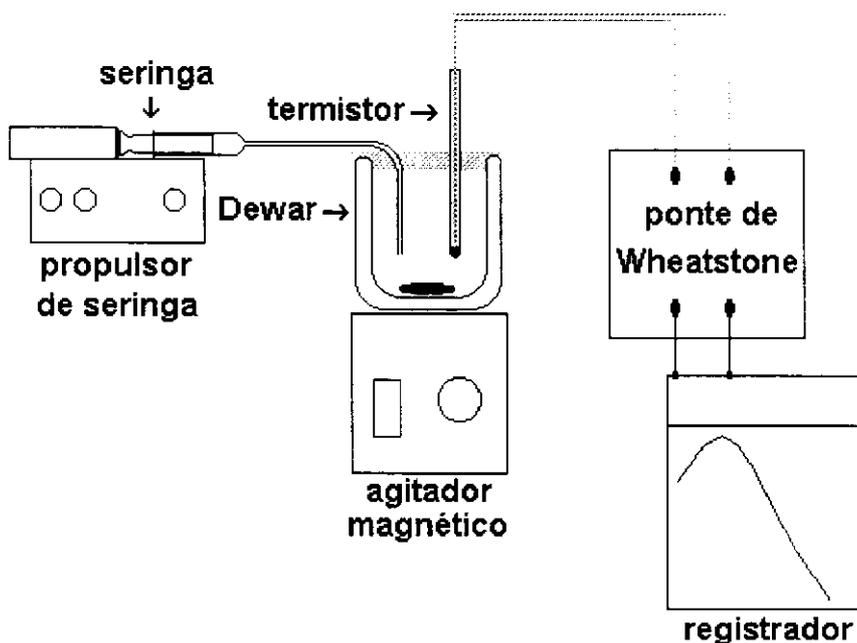
As massas de cada amostra foram escolhidas de acordo com o índice de acidez e a solubilidade na mistura de solvente, variando de 0,5 a 20 g, dependendo da amostra.

### **a) Titulação com KOH 0,1 mol/l**

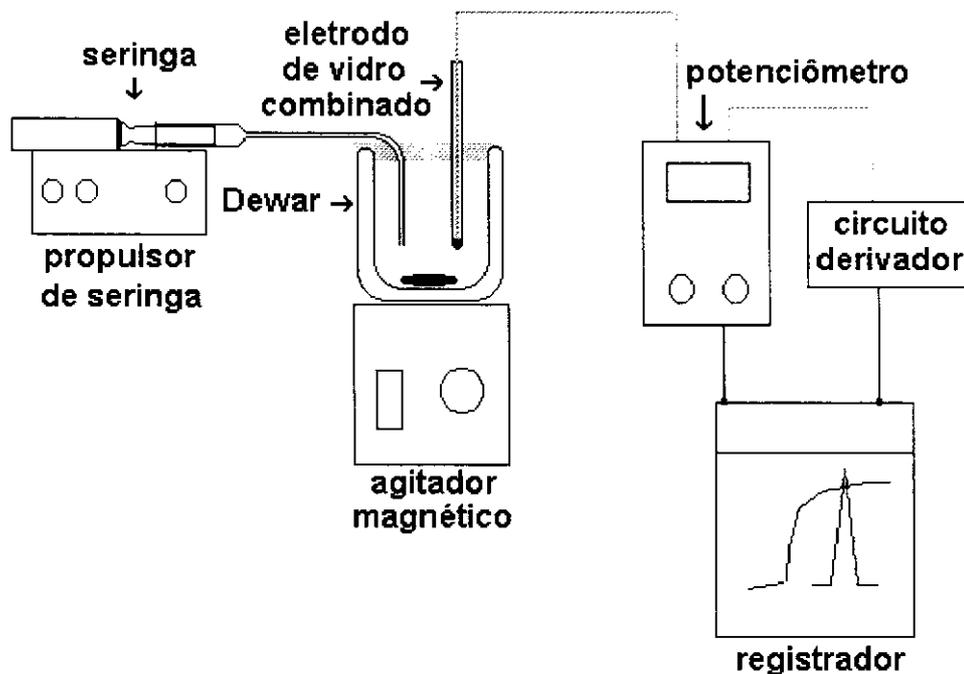
Massa adequada de cada amostra foi dissolvida em 10 ml de tolueno com o auxílio de um bastão de vidro. Em seguida foram adicionados 10 ml de isopropanol e 100 µl de água. Após homogeneização, sob agitação magnética, foi adicionado o paraformaldeído e introduzido o termistor na mistura, seguida pela titulação com KOH em isopropanol.

Foi realizada também a titulação do branco, cujo volume foi subtraído do volume da titulação da amostra para o cálculo do índice de acidez.

Foram feitas pelo menos três titulações para cada amostra.



**Figura 1:** Esquema da aparelhagem utilizada na titulação termométrica catalítica



**Figura 2:** Esquema da aparelhagem utilizada na titulação potenciométrica

### **b) Titulação com KOH 0,01 mol/l**

O procedimento adotado foi semelhante ao anterior, porém, antes da titulação, foi borbulhado  $N_2$  por 10 minutos para o branco (volume total = 10 ml) e 25 minutos para a amostra dissolvida (volume total = 45 ml). A titulação foi realizada em recipiente fechado com filme de PVC.

## **10. TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA**

Todas as titulações potenciométricas foram realizadas empregando a velocidade do papel do registrador de 1 cm/min., fluxo de adição de base de 0,15 ml/min e sensibilidade do registrador para a curva da titulação potenciométrica foi 200 mV e para curva correspondente à primeira derivada foi 50 mV.

A figura 2 apresenta o esquema utilizado na titulação potenciométrica.

As massas de cada amostra foram escolhidos de acordo com o índice de acidez e a solubilidade na mistura de solvente, variando de 1 a 20 g, dependendo da amostra.

Massa adequada de cada amostra foi dissolvida em 10 ml de tolueno com o auxílio de um bastão de vidro. Em seguida foram adicionados 10 ml de isopropanol e 100  $\mu$ l de água. Após homogeneização, sob agitação magnética, o eletrodo de vidro foi colocado na mistura e, após 5 minutos de condicionamento, foi iniciada a titulação com KOH em isopropanol 0,1 mol/l.

Foi realizada também a titulação do branco, cujo volume foi subtraído do volume da titulação da amostra para o cálculo do índice de acidez.

Foram feitas pelo menos três titulações para cada amostra.

Antes da titulação seguinte foi necessário manter o eletrodo em água por 5 a 30 minutos, dependendo da amostra.

## **11. TITULAÇÃO VISUAL**

As massas de cada amostra foram escolhidos de acordo com o índice de acidez, solubilidade na mistura de solvente e coloração, variando de 5 a 20 g, dependendo da amostra.

### **a) Titulação com KOH 0,1 mol/l**

Massa adequada de cada amostra foi dissolvida em 25 ml de tolueno com o auxílio de um bastão de vidro. Em seguida foram adicionados 25 ml de isopropanol, 250  $\mu$ l de água e 250  $\mu$ l do indicador  $\alpha$ -naftolbenzeína a 1% (V/V) no solvente de titulação. Após homogeneização, sob agitação magnética, foi realizada a titulação com KOH em isopropanol até viragem do indicador.

Foi realizada também a titulação do branco, cujo volume foi subtraído do volume da titulação da amostra para o cálculo do índice de acidez.

Foram feitas pelo menos três titulações para cada amostra.

### **b) Titulação com KOH 0,01 mol/l**

O procedimento adotado foi semelhante ao anterior, porém, antes da titulação, foi borbulhado  $N_2$  por 10 minutos para o branco (volume total = 10 ml) e 25 minutos para a amostra dissolvida (volume total = 45 ml). A titulação foi realizada em recipiente fechado com filme de PVC.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO

## SUMÁRIO

<b>TITULAÇÃO TERMOMÉTRICA CATALÍTICA</b> .....	64
1. ESCOLHA DO INDICADOR TERMOMÉTRICO .....	64
2. SOLVENTES DE TITULAÇÃO .....	65
3. EFEITO DA MASSA E GRANULOMETRIA DO PARAFORMALDEÍDO.....	66
4. EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DA BASE.....	68
5. EFEITO DA LOCALIZAÇÃO DO PARAFORMALDEÍDO DURANTE A TITULAÇÃO .....	70
6. DETECÇÃO DO PONTO FINAL .....	72
7. PADRONIZAÇÃO DA BASE .....	76
<b>TITULAÇÃO DE ESPÉCIES ÁCIDAS</b> .....	78
<b>TITULAÇÃO DE PETRÓLEO E DERIVADOS</b> .....	85
1. PETRÓLEO E DERIVADOS.....	85
2. TITULAÇÃO DE PETRÓLEO E DERIVADOS .....	86
2.1. TITULAÇÃO VISUAL.....	87
2.2. TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA.....	87
2.3. TITULAÇÃO TERMOMÉTRICA CATALÍTICA.....	93
3. ÍNDICE DE ACIDEZ DE PETRÓLEO E DERIVADOS .....	100
3.1. COMPARAÇÃO ENTRE TITULAÇÃO TERMOMÉTRICA E TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA .....	100
3.2. COMPARAÇÃO ENTRE TITULAÇÃO TERMOMÉTRICA E TITULAÇÃO VISUAL .....	103
3.3. COMPARAÇÃO ENTRE TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA E TITULAÇÃO VISUAL .....	104
3.4. OUTROS INDICADORES NA TITULAÇÃO DE PETRÓLEO E DERIVADOS .....	104
3.5. APLICAÇÃO DA TITULAÇÃO TERMOMÉTRICA CATALÍTICA AO ESTUDO DE LUBRIFICANTES.....	105
<b>TITULAÇÃO DE ÓLEO MINERAL ISOLANTE</b> .....	107
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	112

TITULAÇÃO TERMOMÉTRICA CATALÍTICA

## 1. ESCOLHA DO INDICADOR TERMOMÉTRICO

Na maioria dos trabalhos envolvendo titulação termométrica catalítica (TTC) ácido-base o ponto final é obtido a partir do **aumento** de temperatura devido a reações de polimerização catalisadas por ácido<sup>1-3</sup> ou base<sup>4-6</sup>. Aldeídos também podem ser usados na determinação do ponto final em titulação de ácidos, pois sofrem condensação aldólica catalisada por base<sup>7</sup>. Greenhow e Spencer<sup>8</sup> fizeram um estudo com acetaldeído e obtiveram melhores resultados quando usaram acetaldeído e água em lugar do aldeído puro. Gaál *et al.*<sup>7,9</sup> estudaram vários aldeídos e sugerem a TTC como um método para a determinação de suas acidez.

Empregou-se a mistura **acetaldeído**/água em várias proporções, titulando o branco com KOH em isopropanol ou com NaOH aquoso. Os resultados foram semelhantes nos dois casos. Inicialmente o ácido formado devido a oxidação do aldeído é titulado (3,95 mg KOH/ml de aldeído), depois há um aumento de temperatura, indicando o ponto final. Além do grande volume de base consumido na titulação do branco, o acetaldeído apresenta outra dificuldade: seu ponto de ebulição é 21 °C. Mesmo trabalhando com acetaldeído resfriado, ocorre vaporização, havendo perdas visíveis nos processos de medida de volume e titulação.

Na titulação na qual utilizou-se **isobutiraldeído** como indicador e etanol como solvente, observou-se também um grande consumo de base, sendo que para proporções de isobutiraldeído/etanol menores que 3/7 há uma pequena diminuição de temperatura, e a proporções superiores a 4/6, há um aumento acentuado de temperatura quando um excesso de base é adicionado. Na titulação de isobutiraldeído puro, houve um consumo de 4,21 mg KOH/ml de aldeído. Tentou-se destilar o isobutiraldeído a fim de obter-se um menor consumo de base na titulação do indicador, porém sem sucesso.

Para os dois aldeídos estudados, o volume de base gasto na titulação do branco é grande e irreprodutível; dessa forma essas substâncias não são adequadas para seu emprego como indicadores sem antes serem submetidas a tratamentos adequados para eliminação dos ácidos, o que não é prático em um trabalho de rotina.

Formaldeído, embora não possua hidrogênio  $\alpha$ , e portanto não sofra condensação aldólica consigo mesmo, também apresenta variação de temperatura quando em presença de base. Em solução alcoólica ocorre um ponto final exotérmico devido a polimerização com formação de oxialdeído e oxiketona<sup>7,9</sup>.

Em solução aquosa, há uma diminuição de temperatura no ponto final resultante da despolimerização endotérmica dos poli(oximetileno glicóis)<sup>10</sup>.

Todos esses aldeídos, possuem comportamento dependente do solvente, sendo bastante afetado pela presença de água.

Como observou-se a possibilidade do uso de reação de despolimerização indicativa de ponto final, investigou-se alguns polímeros quanto a viabilidade de despolimerização, catalisada por ácido ou base, em meio aquoso e orgânico. Não obteve-se nenhuma variação de temperatura detectável indicativa de ponto final para os seguintes polímeros: s-trioxano, poliacetal, polietilenoglicol 600 e polietilenoglicolmetiléter.

Godinho *et al.*<sup>10</sup> estudaram um outro polímero do formaldeído, o paraformaldeído (PF), empregando-o como indicador termométrico tanto em meio aquoso como orgânico. Ele sofre despolimerização endotérmica quando é adicionado excesso de base.

Dentre os aldeídos investigados, o formaldeído, na forma de seu polímero sólido (paraformaldeído), pareceu-nos o mais interessante por apresentar duas características diferentes dos outros indicadores conhecidos: **a)** proporcionar um ponto final **endotérmico** e **b)** ser **insolúvel** em muitos solventes, não alterando assim as propriedades do meio reacional. Além disso, a aplicação do PF como indicador termométrico é fruto de pesquisas em nosso laboratório<sup>10</sup>.

Analisou-se, então, alguns fatores que pudessem afetar o ponto final da titulação de ácidos com PF como indicador termométrico, o comportamento do polímero na titulação de algumas espécies ácidas e sua aplicação na determinação da acidez de petróleo e derivados.

## 2. SOLVENTES DE TITULAÇÃO

Em três dos solventes empregados não foi possível titular ácido benzóico (padrão primário) empregando paraformaldeído como indicador: tolueno, acetonitrila e etilenodiamina. Nos dois primeiros, ocorre a dissolução do paraformaldeído assim que se inicia a adição de base, não havendo titulação de ácido benzóico; no último, ocorre a dissolução do paraformaldeído pela própria etilenodiamina (bastante básico), mesmo sem adição da base titulante.

No caso dos solventes dimetilsulfóxido, dimetilacetamida, dimetilformamida, piridina e isopropanol, é possível titular ácido benzóico. Observa-se variação na forma da curva, de acordo com os calores de diluição, e também com a intensidade de variação de temperatura no ponto final, porém

esse é sempre endotérmico. Quando dimetilformamida é o solvente, observa-se um ponto final mais arredondado que nos outros casos.

Embora não seja possível realizar titulações empregando tolueno puro, ele pode ser usado em conjunto com pequena quantidade de piridina ou isopropanol, obtendo-se uma curva favorável para obtenção do ponto final.

Como nos métodos da ASTM, que foram usados para a comparação da acidez de petróleo e derivados, é empregada a mistura tolueno/isopropanol/água, esse foi o solvente empregado na maior parte de nossos estudos. Dessa forma, nas titulações sem especificação, o solvente é a mistura tolueno/isopropanol/água na proporção 10:10:0,1, em volume.

### 3. EFEITO DA MASSA E GRANULOMETRIA DO PARAFORMALDEÍDO

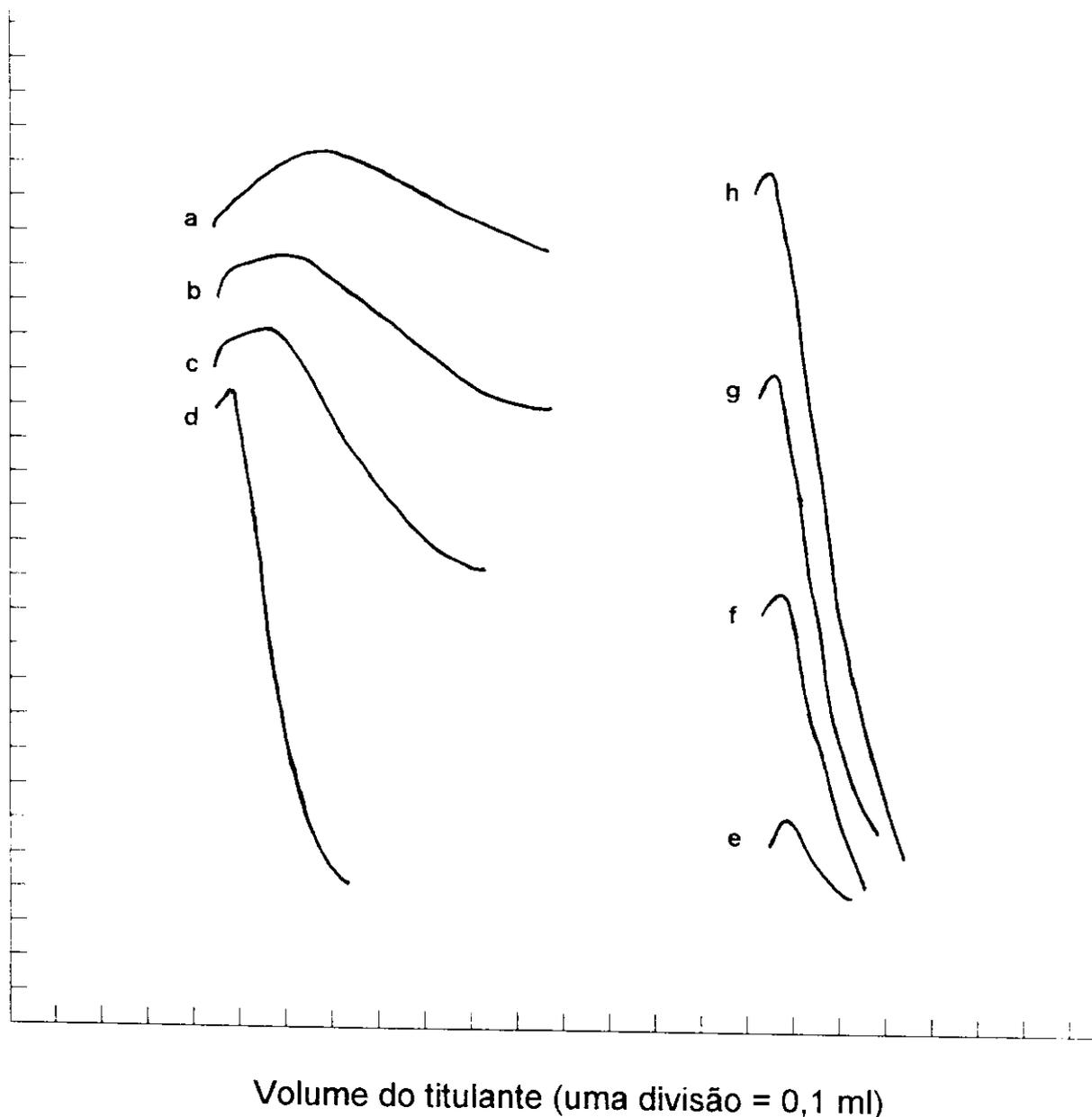
Numa titulação catalítica a variação de temperatura no ponto final é dependente da massa de indicador. Como o PF é um sólido, analisou-se também o efeito de sua granulometria.

Nesste trabalho, partiu-se de PF em pastilha. Triturou-se o material e passou-se por três peneiras (38, 48 e 100 mesh), limitando assim as partículas em quatro faixas: a)  $\phi > 0,50$  mm, b)  $0,207 < \phi \leq 0,50$  mm, c)  $0,149 < \phi \leq 0,207$  mm, e d)  $\phi \leq 0,149$  mm. Fez-se a titulação do branco para uma massa fixa de cerca de 0,6 g de PF. Os resultados encontram-se na figura 1 (a-d).

Observa-se claramente que o ponto final é bastante afetado pela granulometria do PF, ou melhor, por sua área superficial, já que, para massas fixas, quanto menor o diâmetro das partículas, maior a área superficial. Assim, com partículas menores a despolimerização ocorre mais rapidamente, havendo uma maior variação de temperatura.

Existe, disponível comercialmente, paraformaldeído em pó, com, no mínimo, 90% das partículas passando através de uma peneira de 200 mesh<sup>11</sup>. Esse material seria adequado para análises de rotina, já que com uma massa menor do polímero haveria a mesma variação de temperatura que partículas de 100 mesh.

Tendo em vista a granulometria mais indicada ( $\phi \leq 0,149$  mm), analisou-se a variação de temperatura no ponto final com a massa de indicador. Os resultados encontram-se na figura 1 (e-h).



**Figura 1:** Efeito da granulometria e massa de paraformaldeído sobre a curva de titulação termométrica catalítica obtida em 10 ml tolueno + 10 ml isopropanol + 0,1 ml água, e com KOH 0,1 mol/l em isopropanol, como titulante. **a)**  $\phi > 0,50$  mm; **b)**  $0,297 < \phi \leq 0,50$  mm; **c)**  $0,149 < \phi \leq 0,297$ ; **d)**  $\phi \leq 0,149$ ; **e)** 0,2 g PF; **f)** 0,4 g PF; **g)** 0,6 g PF; **h)** 0,8 g PF; **a-d)** 0,6 g PF; **e-h)**  $\phi \leq 0,149$  mm.

O volume de base gasto na titulação do branco foi o mesmo para massas de PF igual ou superiores a 0,4 g, e os pontos finais nesses três casos são bem definidos. Portanto, essa deve ser a massa mínima de PF (para volume total de 20 ml) empregada nas titulações termométricas.

#### 4. EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DA BASE

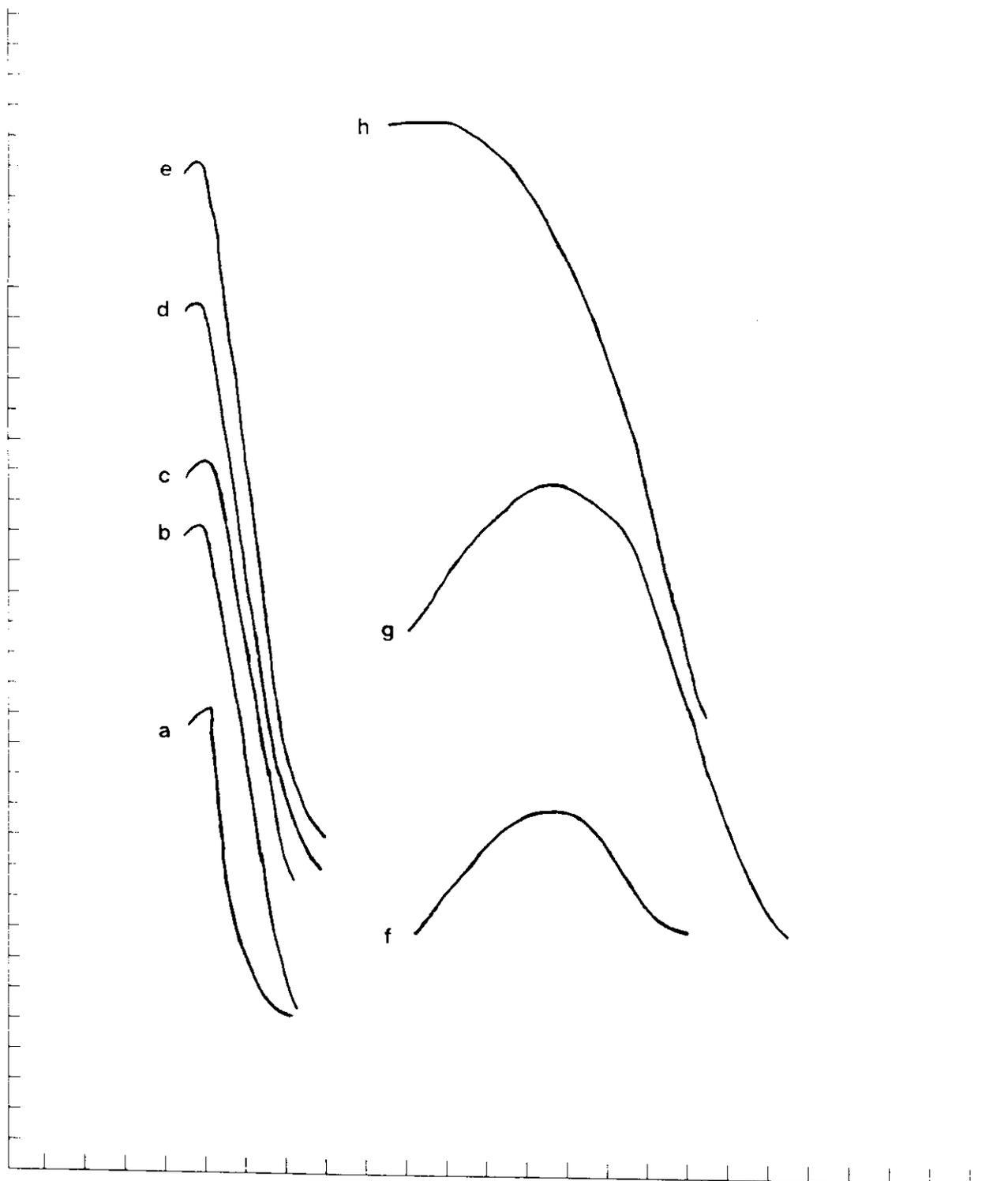
A figura 2 apresenta as curvas de titulação do branco para alguns valores de concentração de KOH. Observa-se que, para concentrações de titulante iguais ou superiores a 0,07 mol/l, o volume de base que é consumido na titulação do branco é pequeno e reproduzível, dando origem a um ponto final que permite a determinação do volume de titulante sem dificuldade. Já para KOH 0,01 mol/l, observa-se que a despolimerização ocorre lentamente, e o ponto final é bastante arredondado. O volume de base necessário para a obtenção do ponto final é cerca de dez vezes maior que na titulação com KOH 0,1 mol/l.

Outro aspecto é que para a mesma massa de PF a variação de temperatura com KOH 0,01 mol/l (figura 2f) é menor que com base 0,1 mol/l (figura 2e). Foi necessário então aumentar a massa de 0,6 g para 0,9 g para obter a mesma variação de temperatura. (figura 2g)

Misturando-se tolueno, isopropanol e água, ocorre um resfriamento. Como muitas de nossas amostras não dissolvem satisfatoriamente na mistura de solventes, é necessário primeiramente dissolvê-las em tolueno, e depois acrescentar isopropanol e água. A titulação é realizada logo em seguida, sem que seja atingido o equilíbrio térmico. Dessa forma, antes do ponto final observa-se um aquecimento, mesmo na titulação do branco. Esse comportamento não afeta a detecção do ponto final.

Quando borbulha-se  $N_2$  para eliminar a interferência de  $CO_2$ , observa-se uma modificação na forma da curva (figura 2h), particularmente antes do ponto final, porém o volume de base é praticamente igual àquele obtido sem remoção de  $CO_2$ . Isso ocorre pois, durante o borbulhamento (10 minutos), é atingido o equilíbrio térmico da solução. O ponto final é mais satisfatoriamente determinado nos casos em que não se permitiu que a solução chegasse ao equilíbrio térmico antes da titulação, porém quando a concentração do titulante é 0,01 mol/l (amostras de baixa acidez), a remoção do  $CO_2$  torna-se necessária, como ver-se-á adiante.

Para titulação com KOH 0,1 mol/l, o volume de base consumido na titulação do branco é pequeno, e não observa-se alteração na curva de TTC devido ao borbulhamento com  $N_2$ .



Volume do titulante (uma divisão = 0,1 ml)

**Figura 2:** Efeito da concentração da base sobre a curva de titulação termométrica catalítica obtida em 10 ml tolueno + 10 ml isopropanol + 0,1 ml água, empregando paraformaldeído como indicador termométrico. **a)** KOH 0,5 mol/l; **b)** KOH 0,07 mol/l; **c)** KOH 0,08 mol/l; **d)** KOH 0,09 mol/l; **e)** KOH 0,1 mol/l; **f)** KOH 0,01 mol/l, sem remoção de CO<sub>2</sub>; **g)** KOH 0,01 mol/l, sem remoção de CO<sub>2</sub>; **h)** KOH 0,01 mol/l, com remoção de CO<sub>2</sub>; **a-f)** 0,6 g PF; **g-h)** 0,9 g PF.

## 5. EFEITO DA LOCALIZAÇÃO DO PARAFORMALDEÍDO DURANTE A TITULAÇÃO

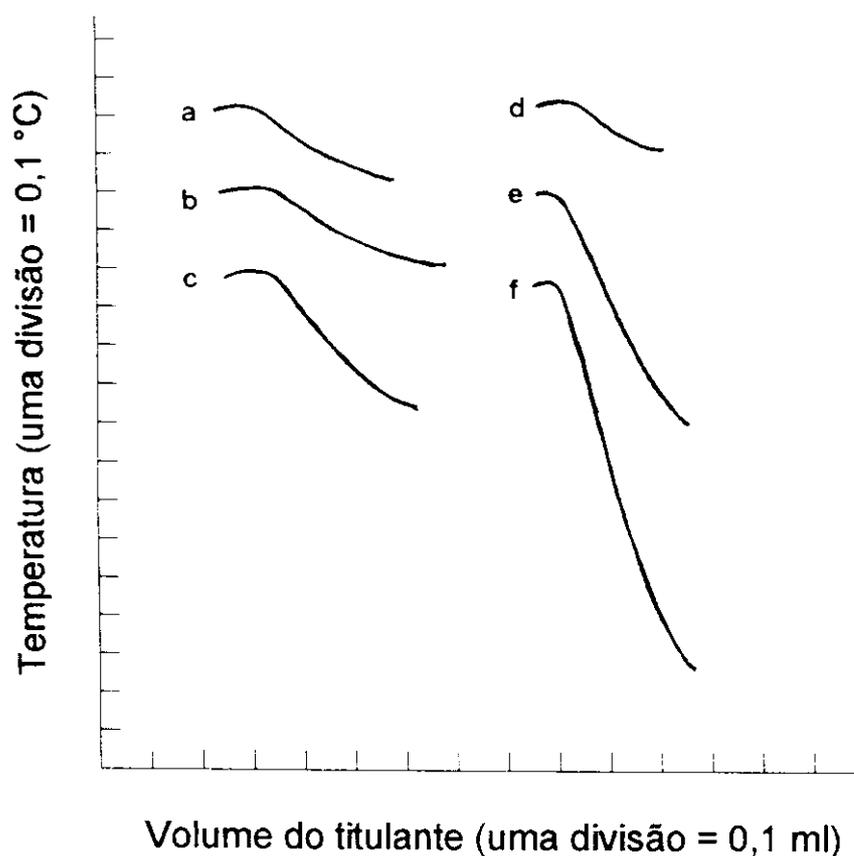
A figura 3 apresenta as curvas de TTC obtidos com PF preso junto ao termistor através de um tecido de *nylon* (tela muito fina), e com o indicador disperso no solvente, para três massas diferente.

Com o PF próximo ao termistor, poderia se esperar uma maior variação de temperatura, mas isso ocorreria se todo o indicador despolimerizasse rapidamente, o que não aconteceu, pois com o PF preso pelo tecido há uma menor área superficial em contato com a solução e, como visto anteriormente, esse é um fator importante da reação indicativa.

Para o PF disperso, houve dissolução de todo o polímero, para as três massas diferentes. Já no caso em que o indicador estava preso, apenas quando utilizou-se cerca de 0,06 g houve dissolução completa, nos outros casos, boa parte permaneceu insolúvel. Sendo assim, com o indicador disperso em toda solução, observa-se uma variação de temperatura maior e mais rápida no ponto final.

Existem ainda outros dois fatores que são importante para obter-se uma boa localização do ponto final. O primeiro é uma agitação eficiente para que a reação indicativa possa ocorrer rápida e quantitativamente, caso contrário haverá apenas dissolução parcial do indicador, e a variação de temperatura será pequena. Outro fator é a fonte alimentadora da ponte de Wheatstone. Nesse caso era uma bateria. Com o desgaste da bateria, há uma diminuição na intensidade do sinal, sendo necessária uma verificação de seu potencial sempre que essa diminuição for observada, sem que haja outro motivo.

Portanto, nesses experimentos utilizou-se paraformaldeído disperso no meio reacional, com partícula de diâmetro menor ou igual a 0,149 mm e massa suficiente para levar a uma variação de pelo menos 1 °C, no ponto final (0,6 a 2,0 g, dependendo do volume final da mistura solvente-amostra, e concentração do titulante). Sempre que possível (dependendo da acidez da amostra), utilizou-se KOH 0,1 mol/l em isopropanol, e sem remoção de CO<sub>2</sub>.



**Figura 3:** Efeito da localização do paraformaldeído, durante a titulação, sobre a curva de titulação termométrica catalítica obtida em 10 ml tolueno + 10 ml isopropanol + 0,1 ml água, empregando paraformaldeído como indicador termométrico e KOH 0,1 mol/l em isopropanol, como titulante. **a)** 0,06 g; **b)** 0,11 g; **c)** 0,22 g; **d)** 0,05 g; **e)** 0,10 g; **f)** 0,22 g; **a-c)** PF preso junto ao termistor; **d-f)** PF disperso.

## 6. DETECÇÃO DO PONTO FINAL

A melhor forma de determinação do ponto final em TTC é dependente de cada sistema (solvente, titulante, indicador, amostra), não podendo ser generalizado para todos os casos.

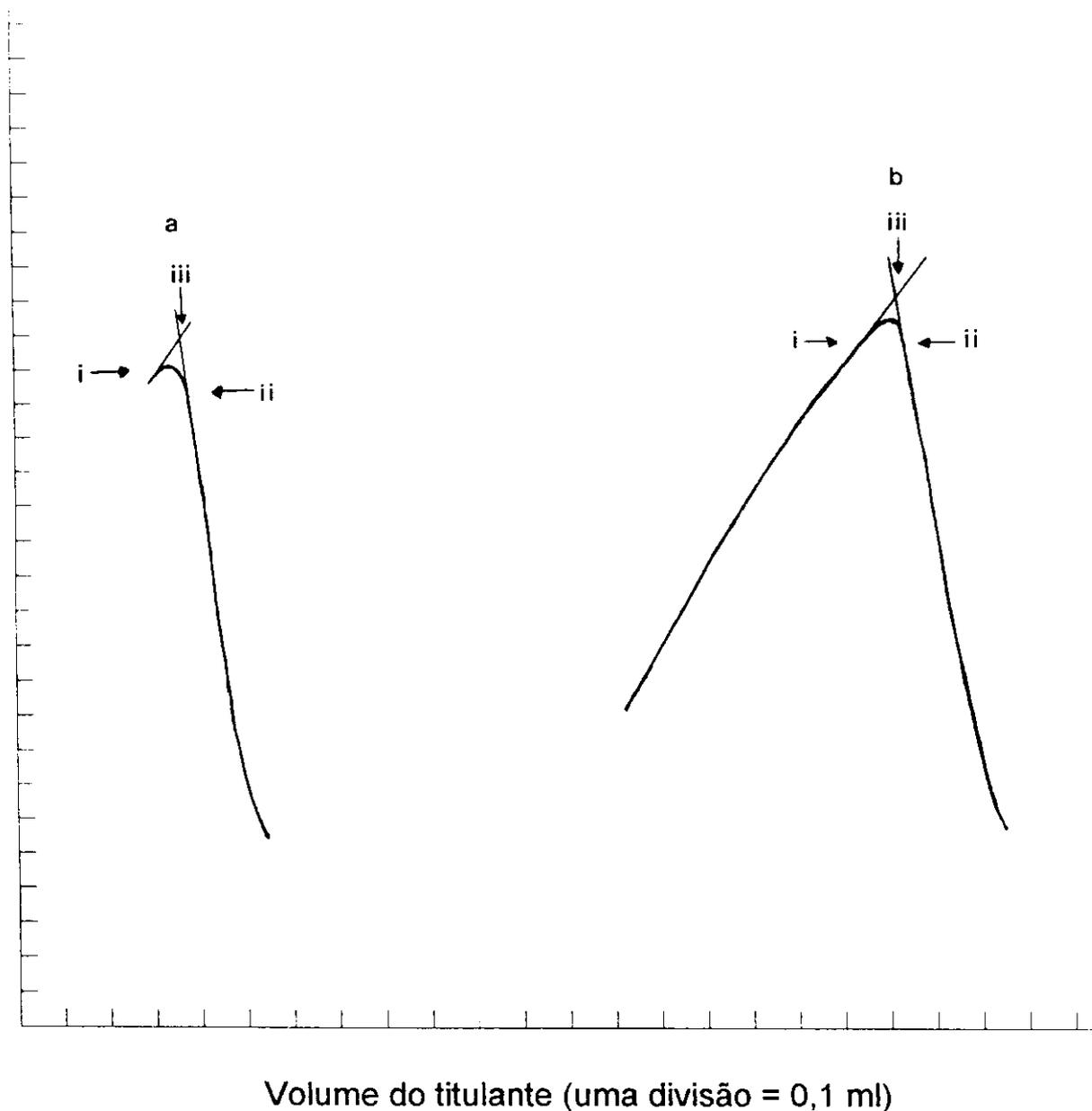
Os três métodos possíveis de se obter o volume de titulante no ponto final são as seguintes: *i*) ponto onde a tangente se afasta da curva relativa à reação determinativa, *ii*) ponto onde a tangente se afasta da curva relativa à reação indicativa, e *iii*) ponto onde ocorre a interseção das duas tangentes.

Para escolher a melhor forma, fez-se a titulação de ácido benzóico (padrão primário) e do branco (figura 4). Os volumes de base gastos na titulação do branco, obtidos pelas três formas acima, foram subtraídos dos respectivos volumes da titulação de ácido benzóico. A partir do volume corrigido, calculou-se o número de moles de ácido titulados. Os resultados encontram-se na tabela 1.

**Tabela 1** - Comparação entre número de moles de ácido benzóico (*n*) verdadeiro e calculado através dos três métodos para detecção de ponto final

<i>n</i> verdadeiro	<i>n</i> método <i>i</i>	<i>n</i> método <i>ii</i>	<i>n</i> método <i>iii</i>
$6,53 \cdot 10^{-5}$	$6,50 \cdot 10^{-5}$	$6,50 \cdot 10^{-5}$	$6,50 \cdot 10^{-5}$
$4,98 \cdot 10^{-5}$	$4,73 \cdot 10^{-5}$	$4,97 \cdot 10^{-5}$	$4,90 \cdot 10^{-5}$
$4,40 \cdot 10^{-5}$	$4,26 \cdot 10^{-5}$	$4,39 \cdot 10^{-5}$	$4,39 \cdot 10^{-5}$
$5,00 \cdot 10^{-5}$	$4,77 \cdot 10^{-5}$	$4,99 \cdot 10^{-5}$	$4,99 \cdot 10^{-5}$

Aplicou-se o teste *t* de *Student*<sup>12,13</sup>, e concluiu-se que não há diferença estatística significativa entre os três métodos de detecção do ponto final, com 95% de confiança.



**Figura 4:** Determinação do ponto final na titulação termométrica catalítica obtida em 10 ml tolueno + 10 ml isopropanol + 0,1 ml água, empregando paraformaldeído (0,6 g) como indicador termométrico, e KOH 0,1 mol/l em isopropanol, como titulante. **a)** branco; **b)** ácido benzóico (6,08 mg).

Comparou-se também os números de moles calculados a partir dos volumes de base no ponto final obtidos pelos três métodos, com o número de moles de ácido benzóico adicionado, chamado de *n verdadeiro* na tabela 1. De acordo como o teste t, não há diferença estatisticamente significativa entre *n verdadeiro* e *n método i*, *n método ii* ou *n método iii*, com 95% de confiança. Porém, os resultados obtidos pelos *métodos ii* e *iii* são os que apresentam menor valor de t, e os que mais se aproximam de *n verdadeiro*, sendo mais adequados para a determinação do ponto final.

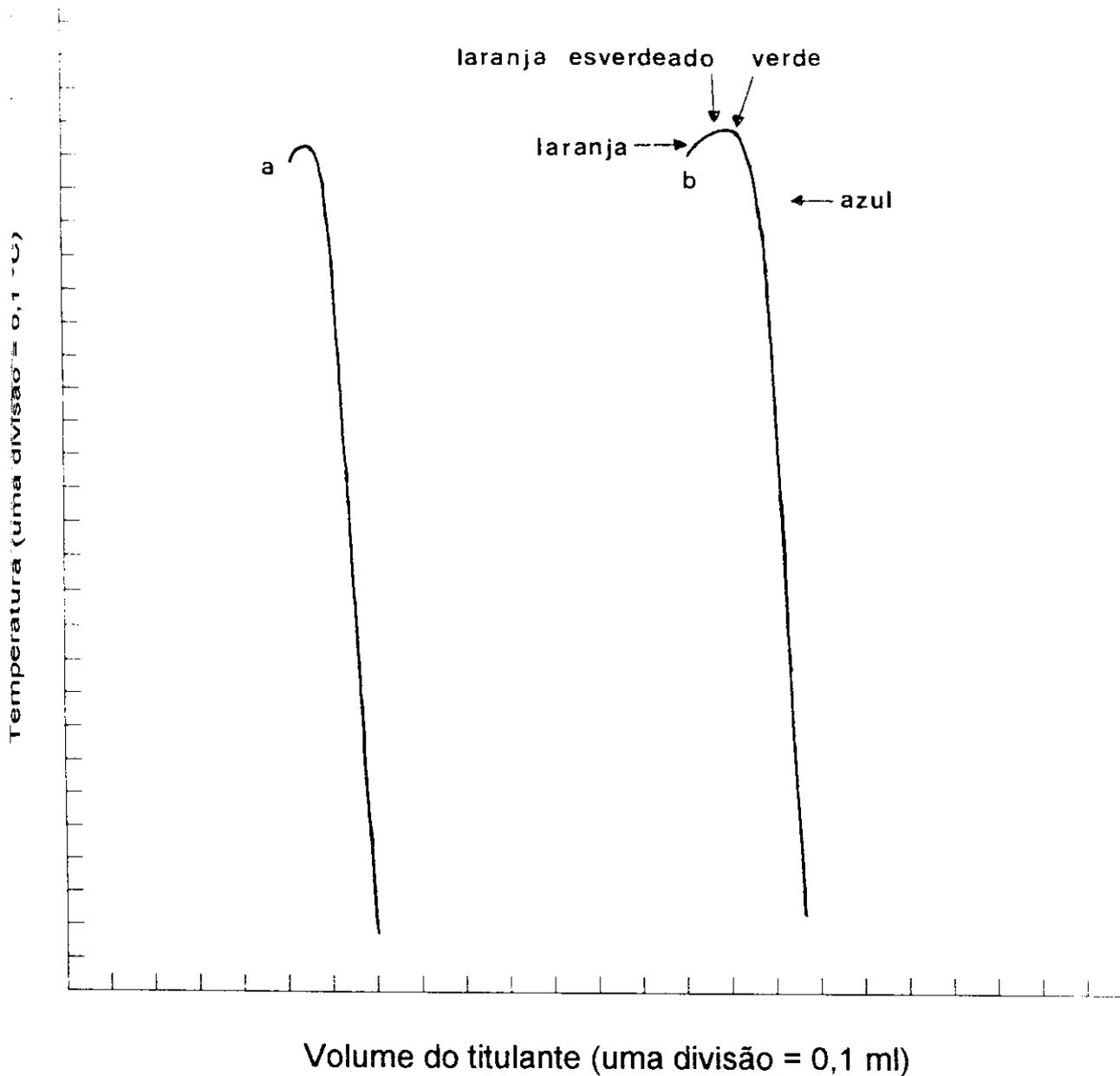
Por outro lado, quando a curva de titulação é arredondada na região do ponto final, o volume de base obtido pelos três métodos nem sempre são equivalentes. Como o formato da curva na região relativa à reação determinativa não depende apenas do aquecimento do solvente após sua mistura, mas também da amostra e do calor de diluição do titulante, o traçado de sua tangente é o que apresenta maior dificuldade. Além disso, na titulação do branco essa porção da curva é muito pequena, e o traçado da tangente é impreciso.

Como a obtenção do ponto final pelo *método iii* é dependente do *método i*, a forma adotada de cálculo, em todos os experimentos, foi através do afastamento da tangente relativa a reação indicativa, que, apesar de também ser afetado pela amostra, é o que apresenta maior facilidade no traçado da tangente.

Para confirmar a opção de cálculo, fez-se uma titulação do branco contendo 50 µl do indicador  $\alpha$ -naftolbenzeína a 1% (figura 5), que é usado na titulação de derivados de petróleo.

Durante a reação de neutralização, a solução permaneceu na cor laranja (forma ácida do indicador), no topo da curva observou-se a viragem (esverdeado). Logo no início da queda da temperatura, a coloração passou para um verde mais intenso e depois para azul (cor da forma básica). Fica claro que o *método i* não é o mais indicado. A curva de titulação apresentou-se mais arredondada que a do branco.

Como não é possível obter o ponto final pelo máximo da curva através do registro do termograma, uma sugestão seria a aquisição e tratamento de dados através de computador.



**Figura 5:** Curva de titulação termométrica catalítica em 5 ml tolueno + 5 ml isopropanol + 0,05 ml água, empregando paraformaldeído (0,6 g) como indicador termométrico, e KOH 0,1 mol/l em isopropanol, como titulante. **a)** branco; **b)** 0,05 ml do indicador visual  $\alpha$ -naftolbenzeína a 1%.

## 7. PADRONIZAÇÃO DA BASE

De acordo com Fritz<sup>14</sup>, a padronização da base em meio não aquoso pode ser realizada empregando o padrão primário ácido benzóico. Obtém-se melhores resultados quando a padronização se dá em condições semelhantes às usadas nas titulações da amostra ácida. Greenhow<sup>5,6,15-17</sup>, em seus trabalhos sobre TTC, normalmente padroniza a base através do método termométrico. Para a determinação de acidez em betume<sup>18</sup>, ele faz a padronização por TTC quando aplica esse método às amostras, e por titulação potenciométrica, quando esse é seu método de análise, e por fim compara os resultados obtidos por TTC e potenciométrica, cada qual com a respectiva padronização da base. Procedimento semelhante é empregado na titulação de óleo isolante mineral<sup>19</sup>, onde os métodos empregados são TTC e indicador visual.

Nesse trabalho, padronizou-se KOH em isopropanol com ácido benzóico dissolvido em etanol, empregando fenolftaleína como indicador. Comparou-se os resultados da padronização com os das titulações termométrica (*método ii* para detecção do ponto final) e potenciométrica de ácido benzóico em tolueno/isopropanol/água. Calculou-se o número de moles de ácido benzóico baseado na concentração da base obtida através da padronização e o volume de base gasto na TTC ou potenciométrica.

Se nos dois casos 100% do ácido benzóico fossem titulados, esses resultados seriam coincidentes com a padronização. Porém, na TTC, 99,7% ( $s = 0,25$ ;  $n = 4$ ) do ácido foram titulados; e através da titulação potenciométrica, apenas 91,2% ( $s = 3,3$ ;  $n = 6$ ). Através das estimativas do desvio padrão ( $s$ ), constatou-se que os resultados obtidos por TTC são mais precisos que os da titulação potenciométrica.

De acordo com o teste  $t$ <sup>12,13</sup>, não há diferença significativa entre a quantidade de ácido benzóico obtido por TTC e a quantidade adicionada. Já para a titulação potenciométrica há uma diferença significativa (95 % de confiança).

As diferenças observadas na titulação de ácido benzóico através dos três métodos, podem estar relacionadas às condições experimentais. A viragem da fenolftaleína em meio etanólico é mais difícil de ser observada que em água, porém é possível fazer-se a padronização com precisão. O PF sofre reação de despolimerização endotérmica, e o ponto final na curva de titulação é obtido sem dificuldade e com boa precisão.

Por outro lado, o eletrodo de vidro apresenta boa performance em meio aquoso, já que é necessário que sua membrana esteja hidratada para que as

medidas de potencial sejam rápidas, estáveis e reprodutíveis. No solvente utilizado para a titulação do ácido benzóico, a quantidade de água é muito pequena (0,5%), e, portanto, as condições de trabalho estão muito longe da ideal (meio aquoso), observando-se flutuação de potencial, e dificuldade na obtenção de uma leitura estável, e menor reprodutibilidade que nos métodos visual e termométrico.

TITULAÇÃO DE ESPÉCIES ÁCIDAS

Realizou-se a titulação de vários ácidos conhecidos (tabela 2) para analisar a forma da curva de titulação termométrica catalítica pois, para um ácido fraco ela é muito dependente da constante desse ácido (ou do  $pK_a$ )<sup>20</sup>.

Como visto anteriormente, o ácido **benzóico**, um ácido fraco, quando dissolvido no solvente da ASTM é titulado sem dificuldade com KOH 0,1 mol/l em isopropanol, através da TTC com paraformaldeído como indicador termométrico. A reação de neutralização ocorre estequiometricamente, o ponto final é bem definido e a queda de temperatura ocorre rapidamente (figura 6c).

À medida que diminui a força do ácido observa-se um arredondamento na região do ponto final. Isso ocorre devido a competição e sobreposição das reações determinativa e indicativa. Quanto mais fraco o ácido, maior é a tendência ao arredondamento do ponto final, podendo a reação de neutralização não ocorrer estequiometricamente<sup>1</sup>. Observa-se isso claramente na titulação de ácido **bórico**, um ácido inorgânico muito fraco, tendo sido apenas parcialmente titulado, e apresentando um ponto final bastante arredondado (figura 6b).

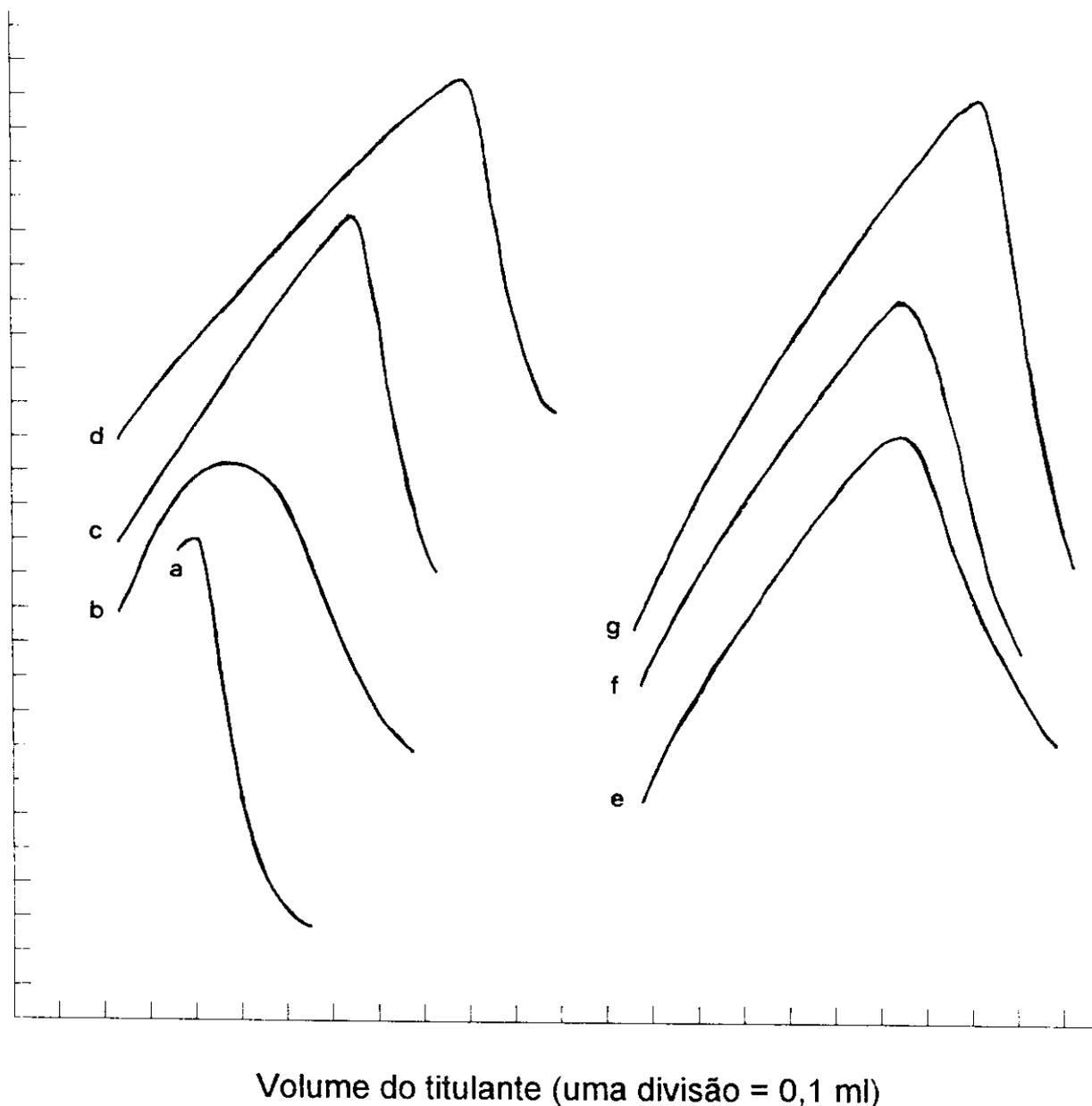
Os ácidos orgânicos muito fracos, em geral, são compostos fenólicos. O fenol e vários derivados, como os diídricos e os cresóis, são matéria prima para a produção industrial de resinas fenólicas a partir de sua reação com formaldeído, catalisada por base<sup>21-25</sup>. Para os compostos titulados contendo grupo fenólico, pode ocorrer, além das reações de neutralização e despolimerização do PF, a reação entre o formaldeído gerado e o fenol. A reação que ocorrerá mais favoravelmente, depende da força do ácido que está sendo titulado, e da existência de posições *orto* e/ou *para* livres no anel benzênico para que o composto fenólico possa reagir com o formaldeído.

Analisando-se a curva de titulação do **fenol** (figura 7a), pode-se observar que a variação de temperatura é menor que na titulação do branco (figura 6a). Embora a massa de PF nessas duas titulações fossem muito próximas, a reação fenol-formaldeído é bastante exotérmica<sup>26</sup>, contudo, no balanço dos calores das reações envolvidas, ainda há uma diminuição de temperatura, porém em menor intensidade e mais lentamente, que na ausência do fenol. Observamos comportamento semelhante para os três **cresóis** (figura 7b-d).

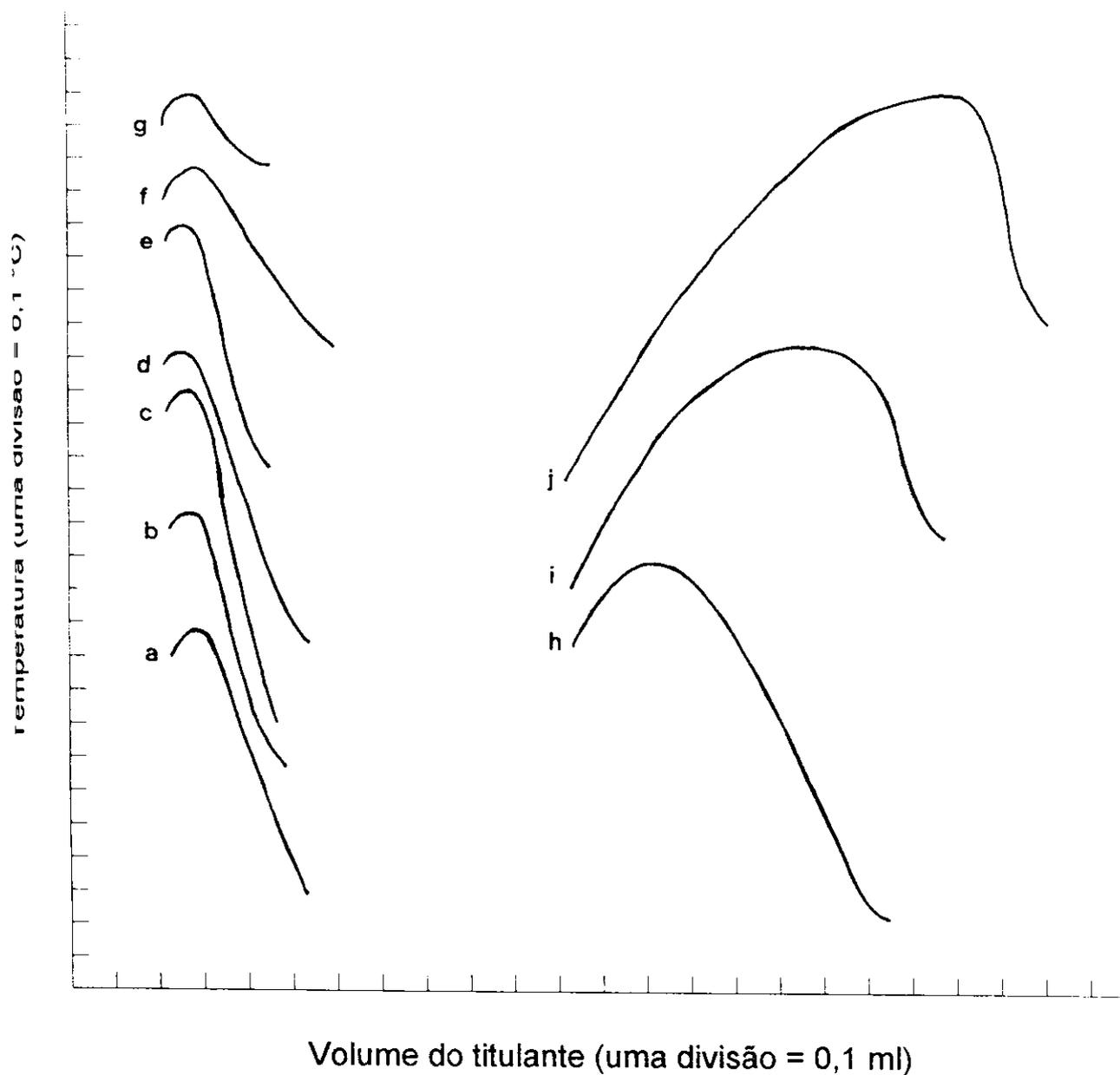
**Tabela 2:** Titulação termométrica catalica de espécies ácidas com KOH 0,1 mol/l

Espécie ácida	pK <sub>a1</sub> <sup>27</sup>	pK <sub>a2</sub> <sup>27</sup>	% titulada
ác. benzóico	4,204	-	100
ác. bórico	9,24	12,74	40
fenol	9,99	-	5
<i>o</i> -cresol	10,26	-	4
<i>m</i> -cresol	10,00	-	2
<i>p</i> -cresol	10,26	-	2
<i>o</i> -nitrofenol	7,222	-	103
<i>m</i> -nitrofenol	8,360	-	74
<i>p</i> -nitrofenol	7,15	-	104
catecol	9,356	12,98	5
resorcinol	9,44	12,32	5
hidroquinona	9,91	12,04	5
ác. salicílico	2,98	12,38	100
ác. 3-hidroxibenzóico	4,076	9,85	105
ác. 4-hidroxibenzóico	4,582	9,23	105
acetato de amônio	-	-	100

Como o fenol é um ácido muito fraco, poderia-se esperar que o ponto final fosse muito mais arredondado, como o do ácido bórico. Isso não ocorreu porque, provavelmente, nas condições dos experimentos, o volume de base gasto foi somente o necessário para despolimerizar o PF e iniciar a reação fenol-formaldeído. Um fato que confirma essa hipótese é que a porcentagem titulada é independente da massa de composto fenólico.



**Figura 6:** Curva de titulação termométrica catalítica de ácidos dissolvidos em 10 ml tolueno + 10 ml isopropanol + 0,1 ml água, empregando paraformaldeído (0,6 g) como indicador termométrico, e KOH 0,1 mol/l em isopropanol, como titulante. **a)** branco; **b)** ácido bórico (4,21 mg); **c)** ácido benzóico (6,10 mg); **d)** acetato de amônio (6,32 mg); **e)** ácido 4-hidroxibenzoico (6,20 mg); **f)** ácido 3-hidroxibenzoico (6,88 mg); **g)** ácido salicílico (9,51 mg).



**Figura 7:** Curva de titulação termométrica catalítica de ácidos dissolvidos em 10 ml tolueno + 10 ml isopropanol + 0,1 ml água, empregando paraformaldeído (0,6 g) como indicador termométrico, e KOH 0,1 mol/l em isopropanol, como titulante; branco: o mesmo da figura 6. **a)** fenol (8,00 mg); **b)** *o*-cresol (9,35 mg); **c)** *m*-cresol (7,26 mg); **d)** *p*-cresol (7,82); **e)** hidroquinona (6,23 mg); **f)** catecol (7,46 mg); **g)** resorcinol (5,35 mg); **h)** *m*-nitrofenol (5,89 mg); **i)** *p*-nitrofenol (7,63 mg); **j)** *o*-nitrofenol (10,83 mg).

Observando-se a variação de temperatura no ponto final da titulação dos fenóis diídricos, verifica-se que a reação fenol-formaldeído deve ser ainda mais favorável que para o fenol e os cresóis. A curva de titulação da **hidroquinona** (1,4 dihidroxibenzeno) (figura 7e) é semelhante a do fenol. Para o **catecol** (1,2 dihidroxibenzeno) (figura 7f), a queda na temperatura é menor e mais lenta, e para o **resorcinol** (1,3 dihidroxibenzeno) (figura 7g), observa-se uma pequena diminuição de temperatura, que ocorre muito lentamente. Hidroquinona e catecol possuem o mesmo número de sítios livres para a reação com formaldeído, porém para o catecol o impedimento estérico é menor, e a reação ocorre mais facilmente. Já para o resorcinol, no qual os grupos fenólicos encontram-se em posição meta, há uma possibilidade a mais para a reação com formaldeído. Assim, o calor liberado na reação fenol-formaldeído deve ser menor para a hidroquinona, e maior para o resorcinol. Como a massa de PF nas três titulações foram próximas, a ordem crescente de variação de temperatura obtida no ponto final é: resorcinol < catecol < hidroquinona.

Como o volume de base no ponto final da titulação desses fenóis é independente de suas massas e estruturas, pode-se concluir, que a porcentagem "titulada", na realidade, não corresponde à neutralização dos ácidos. O volume de base consumido na titulação foi o necessário para catalisar a despolimerização do PF e a reação fenol-formaldeído. Já a variação de temperatura no ponto final, e a rapidez com que esta ocorre, é dependente da velocidade das duas reações, e, portanto, da estrutura do composto fenólico.

Já os nitrofenóis apresentam maior acidez que o fenol devido a presença do grupo nitro, retirador de elétrons, mas ainda são ácido mais fracos que o benzóico, e o ponto final é bastante arredondado.

*Orto* (figura 7j) e *para* (figura 7i) **nitrofenóis** possuem acidez semelhantes. Para ambos, no início da titulação a reação de neutralização ocorre mais rapidamente, mas, à medida que a concentração do fenol vai diminuindo, a velocidade da reação também diminui e começa uma competição entre as três reações possíveis. O ponto final é bastante arredondado, semelhante ao do ácido bórico.

O *m*-**nitrofenol** (figura 7h) apresenta acidez menor que os outros dois nitrofenóis, além disso, a posição *para* e as duas *orto* no anel benzênico estão livres, podendo ocorrer a reação com formaldeído, resultando numa maior competição entre as três reações, com consequência, a reação de neutralização não ocorre estequiometricamente. Dessa forma, esperaria-se que a variação de temperatura no ponto final fosse menor para o *m*-nitrofenol, mas ocorreu

exatamente o oposto. Nas titulações do *o*-nitrofenol e *p*-nitrofenol o aumento de temperatura durante a reação determinativa foi praticamente o mesmo, e mais acentuado que para o *m*-nitrofenol. No balanço das três reações, houve uma maior variação de temperatura para o composto *meta*.

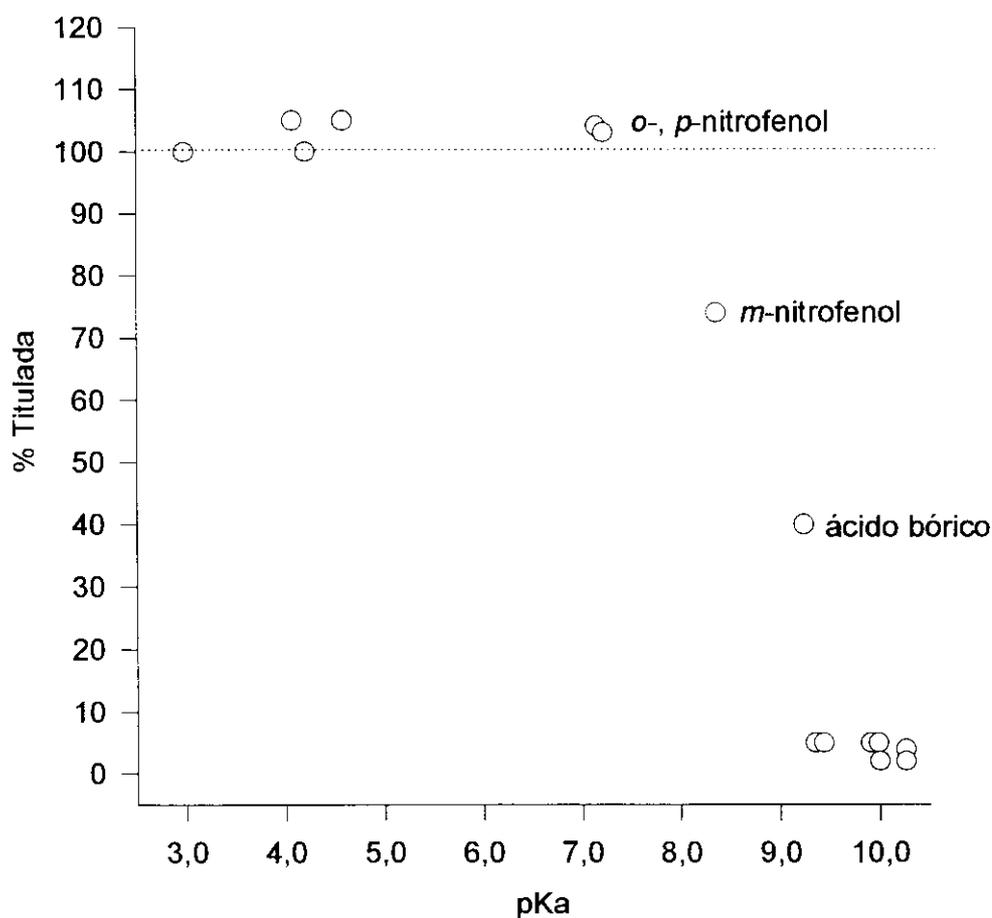
Comparando-se a variação de temperatura obtida para o resorcinol e *m*-nitrofenol, observa-se que na titulação do primeiro, a reação de neutralização não ocorre em quantidade detectável, predominando claramente a despolimerização do PF e a reação fenol-formaldeído. No caso do *m*-nitrofenol, no início da titulação, a reação de neutralização é mais favorável, de forma que estará disponível menor quantidade do composto não neutralizado para reagir com o formaldeído. Assim, a variação de temperatura observada na titulação do *m*-nitrofenol deve ser maior que para o resorcinol.

Observa-se comportamento semelhante também nas titulações em dimetilsulfóxido e piridina.

Titulou-se também alguns ácidos carboxílicos contendo grupos fenólicos (carboxifenóis). O ácido **salicílico** (figura 6g), um ácido mais forte que o benzóico, apresentou ponto final semelhante ao desse último. Já os ácidos **3-hidroxibenzóico** (figura 6f) e **4-hidroxibenzóico** (figura 6e), apresentam ponto final um pouco arredondado, e variação de temperatura menor e mais lenta que observada para o ácido benzóico, apesar de terem acidez semelhantes. Esses efeitos no ponto final são menos acentuados que para os outros compostos fenólicos de menor acidez. Nos três casos são titulados apenas os grupos carboxílicos.

Pode-se, então, concluir que para ácidos com  $pK_a$  maiores que 4, contendo grupo fenólico, ocorre competição entre reação determinativa, indicativa e fenol-formaldeído. Para  $pK_a$  próximo a 4, o fator mais importante, que governará o processo, é a força do ácido, mas à medida que  $pK_a$  vai aumentando, as outras reações tornam-se cada vez mais importantes, e para  $pK_a$  próximo a 8 (*m*-nitrofenol), as reações de neutralização não são estequiométricas. As reações que aparentemente estão ocorrendo estequiometricamente, apresentam porcentagem tituladas pouco superiores a 100%, provavelmente devido ao arredondamento causado pela reação fenol-formaldeído, já que o excesso titulado é da mesma ordem ao que foi observado para fenol, cresóis e diidrofenois. Dessa forma, o limite para que a reação de neutralização ocorra estequiometricamente está entre  $pK_a = 7$  (*orto* e *para*-nitrofenol) e 8 (*m*-nitrofenol), o que pode ser melhor observado através da figura 8, onde encontra-se um gráfico da porcentagem de ácido titulada em função de seu  $pK_a$ .

Realizou-se também a titulação de **acetato de amônio**, um sal de base fraca, solúvel no sistema de solvente utilizado. A reação ocorreu estequiometricamente, e o ponto final foi semelhante ao do ácido benzóico (figura 6d).



**Figura 8:** Porcentagem de ácido titulado em função do  $pK_a$

TITULAÇÃO DE PETRÓLEO E DERIVADOS

## 1. PETRÓLEO E DERIVADOS

Em petróleo e derivados, novos e usados, existem vários constituintes com propriedades ácidas: ácidos carboxílicos, compostos fenólicos, ácidos inorgânicos, resinas, sais e aditivos, tais como inibidores e detergentes<sup>28,29</sup>.

A acidez dos derivados de petróleo não depende apenas da origem do petróleo do qual são obtidos, mas também dos processos aos quais são submetidos para sua obtenção ou modificação de suas propriedades, tais como craqueamento, tratamentos ácido e básico, processos oxidativos, adição de aditivos, dentre outros<sup>30</sup>.

A acidez desses materiais pode ser um dos fatores que determina algumas de suas propriedades. Um exemplo é o asfalto, onde o conteúdo de ácidos afeta a adesão, a estabilidade e a facilidade de emulsificação<sup>18,31,32</sup>. No caso de derivados usados, como óleos, graxas e óleo mineral isolante, o índice de acidez é um dos testes de caracterização imprescindíveis para acompanhar a oxidação do derivado em serviço, e analisar a necessidade de substituição por material novo<sup>19,30,33,34</sup>.

Um dos problemas enfrentados durante o refino, produção, transporte e armazenamento de petróleo e derivados é a corrosão, causada, dentre outros fatores, pelos ácidos naftênicos.

Dessa forma, em todos os locais onde ocorre o processamento de petróleo, modificação ou utilização de seus derivados, bem como no desenvolvimento de novos produtos, são aplicados testes para a determinação do índice de acidez, que normalmente são realizados através dos métodos padrões da ASTM<sup>28,29,35-37</sup>, ou testes semelhantes a esses<sup>38,39</sup>. Apesar desses métodos serem considerados padrões, eles podem apresentar certas dificuldades. As titulações visuais são aplicáveis apenas a amostras pouco coloridas, não sendo possíveis para petróleo e vários derivados, particularmente aqueles que já foram usados ou ainda estão em serviço. Já a titulação potenciométrica, apesar de ser adequadas para amostras escuras, muitas vezes não apresenta inflexão na curva de titulação, e também podem ocorrer problemas provenientes do emprego de eletrodo de vidro em meio orgânico.

Em virtude desses fatos, e na tentativa de titular também compostos fenólicos, surgiram alguns estudos visando a obtenção de métodos alternativos. Esses consistem, basicamente, em titulações potenciométricas e termométricas,.

As titulações potenciométricas foram realizadas de forma semelhantes ao método ASTM D 664, substituindo o solvente por piridina<sup>31</sup> ou, quando há

dificuldade de dissolução da amostra, piridina/benzeno<sup>31,40</sup>, e usando hidróxido de amônio quaternário em lugar de KOH<sup>31,33,34,40</sup>, com o objetivo de titular compostos fenólicos. Mas, solventes inertes ou fracamente básicos, não são adequados para a titulação de fenóis, existindo ainda as dificuldades devido ao uso do eletrodo de vidro em solvente orgânico.

Para que haja uma variação mensurável de temperatura, nas titulações termométricas convencionais de petróleo e derivados<sup>32,34,41,42</sup>, foram empregadas bases mais concentradas que 0,1 mol/l (0,2 a 1,0 mol/l), sendo para isso necessária também maior massa de amostra, o que poderia causar maior dificuldade de dissolução. É importante que haja um rigoroso isolamento térmico para evitar troca de calor durante a titulação. Mesmo com esses cuidados, a localização do ponto final nem sempre é isenta de dúvidas.

Na titulação termométrica catalítica, a variação de temperatura no ponto final não é função da massa da amostra, como na convencional, mas sim da massa de indicador. Assim, quanto maior a massa de indicador, maior a variação de temperatura, e melhor a detecção do ponto final. Nos trabalhos encontrados na literatura, as titulações foram realizadas empregando-se acetona<sup>17,41,42</sup> ou acrilonitrila<sup>18,19,44</sup> como indicadores termométricos. Como os principais constituintes de petróleo e derivados são apolares, e a introdução desses indicadores aumentam a polaridade do meio, pode haver dificuldade na dissolução das amostras. É necessário que seja feito um balanço para verificar a quantidade máxima de indicador que não altere a solubilidade da amostra.

Nesse trabalho, utilizou-se o paraformaldeído, um indicador termométrico que pode ser empregado na titulação de ácidos<sup>10</sup>. Ele é insolúvel na maioria dos solventes normalmente usados em titulação em meio não aquoso, inclusive na mistura de solventes recomendada pela ASTM. Dessa forma, ele não modifica as propriedades do meio, não alterando a solubilidade da amostra. Nesse aspecto, o PF é um indicador mais adequado para TTC de amostras de natureza apolar, como petróleo e derivados, do que acetona e acrilonitrila, que são usados e titulação termométrica catalítica de ácidos.

## 2. TITULAÇÃO DE PETRÓLEO E DERIVADOS

No desenvolvimento de um método analítico, deve-se compará-lo com um método aceitável, de preferência, padrão. No caso, comparou-se os resultados com os obtidos através dos testes ASTM D-664 (titulação potenciométrica)<sup>28</sup> e D 974 (titulação visual)<sup>29</sup>.

Petróleo e derivados são amostras de baixa polaridade com propriedades micelares, podendo também conter vários aditivos<sup>34</sup>, o que confere à titulação de neutralização algumas dificuldades, resultando em eventuais erros nas análises.

## 2.1. TITULAÇÃO VISUAL

A titulação visual<sup>29</sup> é um método simples e que não necessita de equipamento especial, e nas condições empregadas, pode titular ácidos com  $K_a$  maiores que  $10^{-9}$ .

O indicador utilizado,  $\alpha$ -naftolbenzeína, apresenta viragem de laranja para verde, sendo facilmente observada na titulação do branco quando a concentração da base titulante é 0,1 mol/l, porém é mais lenta e difícil de ser observada com base 0,01 mol/l, mas ainda é detectável. À medida em que aumenta a intensidade da coloração das amostras, a observação da viragem torna-se cada vez mais difícil.

As amostras que não apresentaram grande dificuldade na observação do ponto final foram querosene (incolor) e diesel (amarelo claro). Para as amostras alaranjadas (óleo lubrificante novo e óleo isolante mineral usado), a observação do ponto final foi bem mais difícil, já que a coloração foi ficando marrom e depois, marrom esverdeada. Essa última mudança de cor é que foi considerada como o ponto final. O gasóleo, diferentemente das outras amostras, é bastante opaco, com coloração cinza esverdeado claro, o que tornou muito mais difícil a detecção da viragem do indicador, mesmo usando metade da massa indicada pelo método padrão.

O método não é aplicável à titulação das amostras escuras: petróleo, resíduo atmosférico e óleo lubrificante usado.

## 2.2. TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA

A titulação potenciométrica, apesar de ser aplicada a amostras muito coloridas e ácidos fracos, apresenta várias dificuldades relacionadas ao uso do eletrodo de vidro em solvente orgânico, meio altamente viscoso, podendo conter partículas em suspensão e amostras contendo grande porcentagem de componentes com baixa polaridade.

### a) Acidez do solvente de titulação

Nas titulações potenciométricas de ácido benzóico observou-se uma inflexão antes da inflexão referente ao ácido benzóico, ou seja, está sendo

titulado um ácido mais forte. A mesma inflexão foi observada na titulação do branco, embora os reagentes estivessem de acordo com as especificações dos métodos da ASTM (grau ACS).

Embora o isopropanol empregado fosse de boa qualidade, testou-se também o álcool de outras procedências, agindo da mesma forma quanto ao tolueno, pois em sua purificação pode ocorrer a sulfonação do anel benzênico, formando-se um ácido mais forte que o ácido benzóico<sup>45,46</sup>. Em todos os casos observou-se a inflexão, variando apenas o volume de base gasto para a neutralização. Inflexão semelhante foi observada na titulação usando a mistura clorofórmio/isopropanol/ água como solvente.

Com os solventes empregados, torna-se impossível a determinação da acidez forte. Porém, como o interesse é a comparação da acidez total pelos dois métodos padrões e o método desenvolvido, a presença do ácido no solvente não apresenta dificuldade, já que sempre foi descontado o valor do branco.

#### **b) Desidratação do eletrodo de vidro e adsorção de amostra em sua superfície**

A medida de pH é realizada com um eletrodo de vidro. Ele possui uma membrana de vidro muito fina, que o torna uma estrutura muito delicada, estando sujeita a ataque químico e mecânico<sup>47,48</sup>.

Antes de ser usado, o eletrodo precisa ser mantido em água para sua hidratação. Forma-se, então, na superfície externa, uma camada hidratada, cuja espessura depende da composição do vidro e da natureza da solução à qual o eletrodo encontra-se imerso<sup>48</sup>.

Com o eletrodo hidratado, ocorre troca entre íons  $H^+$  da superfície e da solução na qual ele encontra-se imerso, possibilitando a medida de pH. Porém, em condições anidras, a mobilidade dos íons diminui, dificultando a troca iônica e causando flutuação de potencial, aumentando o tempo necessário para que o equilíbrio seja atingido<sup>49,50</sup>.

No início desse trabalho empregou-se como solvente para amostras de petróleo apenas a mistura tolueno/isopropanol 1:1, em volume. Utilizou-se inicialmente o eletrodo de vidro hidratado, condicionando-o por 5 minutos no solvente<sup>28</sup> e iniciando a titulação manual; porém a instabilidade da leitura no potenciômetro inviabilizou a titulação. Optou-se, então, pela titulação automática, já que as medidas de potencial são realizadas a períodos constantes,

mas essa não foi possível devido ao excessivo ruído, e não observou-se qualquer inflexão na curva potenciométrica.

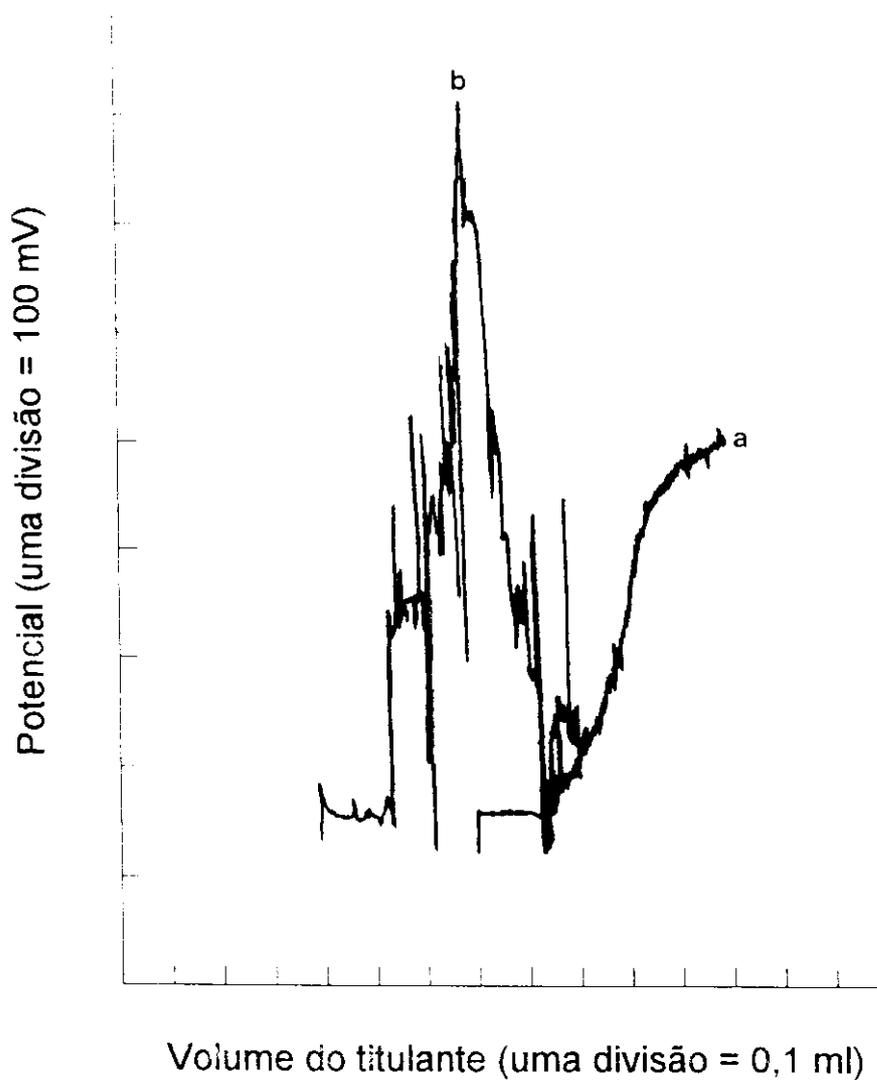
Procurou-se então aumentar o tempo de condicionamento no solvente para 5, 12 e 48 horas, como indicado por alguns autores<sup>14,50</sup>, mas sem sucesso. Quando o eletrodo era mantido por algum tempo em água, antes da titulação, havia diminuição do ruído, porém não sendo suficiente para realizar a análise. Esse comportamento é característico da desidratação do eletrodo.

Decidiu-se então acrescentar uma pequena quantidade de água, como no solvente da ASTM, de tal forma que o meio não fosse completamente anidro, mas que também não dificultasse a solubilidade da amostra.

Outra medida foi manter o eletrodo de vidro sempre em água quando não estivesse em uso, particularmente entre duas medidas consecutivas, para possibilitar a reidratação da membrana. As curvas potenciométricas assim obtidas apresentaram-se boas e foi possível determinar o ponto final a partir de sua primeira derivada. Essas curvas foram obtidas simultaneamente, através de um circuito derivador.

Para várias amostras, a primeira curva de titulação potenciométrica apresentava pouco ruído, o qual foi aumentando progressivamente nas titulações seguintes, de tal forma, que se realizasse um número maior de análise, em lugar de melhorar os resultados, com diminuição da estimativa do desvio padrão, havia sim uma maior discordância entre IA obtidos, ou seja maior desvio. Porém, se em seguida, sob as mesmas condições fosse titulado ácido benzóico, a curva de titulação não apresentava o mesmo nível de ruído. Pode-se concluir que a flutuação do potencial não é apenas devido à desidratação do eletrodo pelo solvente, mas também devido a própria amostra. Esse efeito é muito mais acentuado para amostra viscosa e de difícil dissolução como resíduo atmosférico, alguns petróleos e, principalmente, óleos lubrificantes. Na figura 9 encontra-se uma curva de titulação potenciométrica, e sua respectiva derivada, que apresenta um nível médio de ruído.

Para algumas amostras, a diminuição da massa resulta numa melhora quanto ao ruído e ainda permite a observação de inflexão na curva potenciométrica. No caso específico do lubrificante não foi possível obter o ponto final, nem mesmo através da primeira derivada, e a remoção da amostra da superfície do eletrodo foi muito mais difícil que para as outras amostras, mesmo mantendo o eletrodo mergulhado em tolueno e sob agitação. Para que fosse realizada outra medida foi necessário manter o eletrodo por, pelo menos, meia hora mergulhado em água.



**Figura 9:** Titulação potenciométrica do petróleo 6 (3,018 g) dissolvido em 10 ml tolueno + 10 ml isopropanol + 0,1 ml água, empregando KOH 0,1 mol/l em isopropanol, como titulante. **a)** curva potencimétrica; **b)** primeira derivada.

Quando estão presentes espécies com  $pK_a$  próximos, não se observa uma variação de potencial abrupta na curva potenciométrica, porém, o ponto final ainda pode ser obtido através da primeira ou segunda derivada, mas quando a curva não apresenta inflexão, o que ocorre principalmente com óleos usados, o ponto final necessariamente tem que ser determinado com o auxílio de tampões orgânicos<sup>28</sup>, um ácido (pH 4), que dará o valor da acidez forte, e outro básico (pH 11), que permite a determinação da acidez total. Porém, devido a grande flutuação de potencial com o emprego do sistema de solvente orgânico, a calibração com os tampões pode apresentar grande dificuldade.

Nesse trabalho não usou-se esses tampões, não sendo possível a determinação do ponto final na titulação de óleos lubrificantes, já que sua curva de titulação não apresentou inflexão. A ausência de inflexão pode ter sido devido apenas a adsorção da amostra à superfície do eletrodo, ou também a presença de espécies com acidez próximas.

Analisando-se as curvas potenciométricas, observa-se deterioração na resposta do eletrodo de vidro, mesmo na titulação do ácido benzóico. Esse comportamento também foi observado durante um único dia, onde as primeiras curvas apresentavam pouco ruído, o qual aumentava progressivamente, havendo uma melhora apenas no dia seguinte, após o eletrodo ter permanecido por, pelo menos, 12 horas em água. Porém, a recuperação do eletrodo não foi completa, pois houve um aumento sensível no nível de ruído no decurso de todo trabalho.

Vários autores também enfrentaram dificuldades na titulação potenciométrica de petróleo e derivados, como a desidratação, necessidade de reativação e desgaste do eletrodo de vidro<sup>32,42</sup>, adsorção na superfície do eletrodo<sup>32,33,42</sup>, flutuação de potencial inviabilizando a titulação<sup>31</sup>, ausência de inflexão na curva potenciométrica<sup>41</sup> e tempo excessivo de análise<sup>32,41,42</sup>.

### **c) Titulação de ácidos muito fracos**

Um exemplo típico de ácido muito fraco é o fenol, o qual pode estar presente em vários petróleos e derivados.

O tolueno é um bom solvente para petróleo, mas como possui baixa constante dielétrica poderia facilitar a associação de moléculas de ácidos carboxílicos e fenóis formando dímeros (homoconjugação)<sup>14,51</sup>, o que levaria a anomalias na curva potenciométrica. O mesmo ocorre em solventes fracamente básicos, como piridina. A presença de isopropanol, mesmo que em pequena quantidade, evita essa associação<sup>14,51,52</sup>.

Outra desvantagem da piridina é a necessidade de tratamento para eliminação de  $\text{CO}_2$ <sup>14,53</sup>, e muitas vezes também é necessário realizar a titulação sob atmosfera de  $\text{N}_2$ , caso contrário ocorreria absorção do  $\text{CO}_2$ .

Com o solvente da ASTM é possível dissolver uma variedade de petróleos e outras amostras industriais, e titular muitos ácidos carboxílicos, porém ácidos muito fracos, como o fenol, não são titulados potenciometricamente<sup>14,18,19,31,32,42,43</sup>.

Fenóis com grupos substituintes retiradores de elétrons no anel benzênico podem apresentar um aumento significativo da acidez, particularmente se estiverem na posição *orto* ou *para*, como é o caso dos nitrofenóis. Esses podem ser titulados potenciometricamente<sup>14</sup>. Porém, a presença de substituintes alquil no anel aromático, como os fenóis presentes em petróleo<sup>54-57</sup>, são muito fracamente ácidos, e não apresentam inflexão definida, nem mesmo em solvente não aquoso<sup>14</sup>.

Fez-se titulação potenciométrica de fenol em piridina e no solvente da ASTM. Em ambos observou-se uma leve inflexão, porém insuficiente para a determinação do ponto final, inclusive através da primeira derivada. Quando fenol foi adicionado a uma amostra de petróleo, não observou-se inflexão em nenhum dos solventes. Mesmo em sistemas nos quais o fenol seja titulado potenciometricamente, isso não ocorrerá necessariamente quando ele está presente em uma amostra. A variação de potencial no ponto final torna-se progressivamente menor com o aumento da concentração da amostra devido a perturbação causada pelas moléculas presentes nessa amostra, e nenhuma inflexão é observada<sup>31</sup>.

Para amostras que apresentam dificuldade de dissolução, pode-se substituir tolueno por clorofórmio<sup>28</sup>. Como fenol não é titulado em clorofórmio<sup>52</sup>, essa nova mistura de solventes também não é adequada para a titulação de compostos fenólicos.

Adicionou-se também ácido benzóico a uma amostra de petróleo, e obteve-se uma única inflexão, bem definida, devido a soma do ácido adicionado e das espécies ácidas presentes no petróleo. Sendo assim, através do método potenciométrico, foram titulados apenas compostos com acidez próxima a do ácido benzóico, semelhantemente ao obtido por Borrull *et al.*<sup>42</sup>.

### 2.3. TITULAÇÃO TERMOMÉTRICA CATALÍTICA

Na TTC, o sensor de temperatura é um termistor. Ele não está em contato direto com a solução, pois é recoberto com uma camisa de vidro. Dessa forma, o termistor está protegido de ataques químico e mecânico, não sofre corrosão, envenenamento, inativação ou abrasão. Não é necessário nenhum cuidado especial para sua manutenção e nem condicionamento em solvente ou meio titulante. Pode ser empregado em meio orgânico polar ou apolar, contendo água ou anidro, altamente viscoso, contendo partículas em suspensão, em grandes volumes ou materiais coloridos. É fundamental, porém, que haja agitação eficiente para que não ocorra concentração localizada de titulante e início prematuro da reação catalítica.

Embora o termistor também venha a sofrer desgaste com o tempo, esse é causado pela própria estrutura do material semiconductor do qual é formado, e não devido às condições externas de titulação<sup>58</sup>.

O ponto final na TTC, é determinado a partir de uma variação de temperatura, não sendo necessário o conhecimento de seu valor absoluto, portanto não é preciso calibrar o termistor.

As etapas de condicionamento e, principalmente, reidratação, que pode chegar a 30 minutos na titulação potenciométrica, não são necessárias na TTC, o que torna o método mais rápido.

A TTC com PF é mais rápida também com relação à titulação termométrica convencional, pois não é necessário que o equilíbrio térmico seja atingido após a mistura dos solventes, e a dissolução da amostra em tolueno puro é muito mais rápida e eficaz que na mistura de solvente.

Na titulação potenciométrica, o potenciômetro e o circuito derivador são ligados à rede elétrica, podendo sofrer influência dessa. Na TTC não há problemas desse tipo, pois a fonte alimentadora da ponte de Wheatstone, a qual está ligado o termistor, é uma pilha.

A TTC não é um método seletivo, e não é possível determinar a acidez forte e fraca, mas apenas a total, pois a despolimerização do PF ocorre após a neutralização de todas as espécies tituláveis nesse sistema. A presença de espécies com acidez semelhantes não impedem ou dificultam a determinação do ponto final.

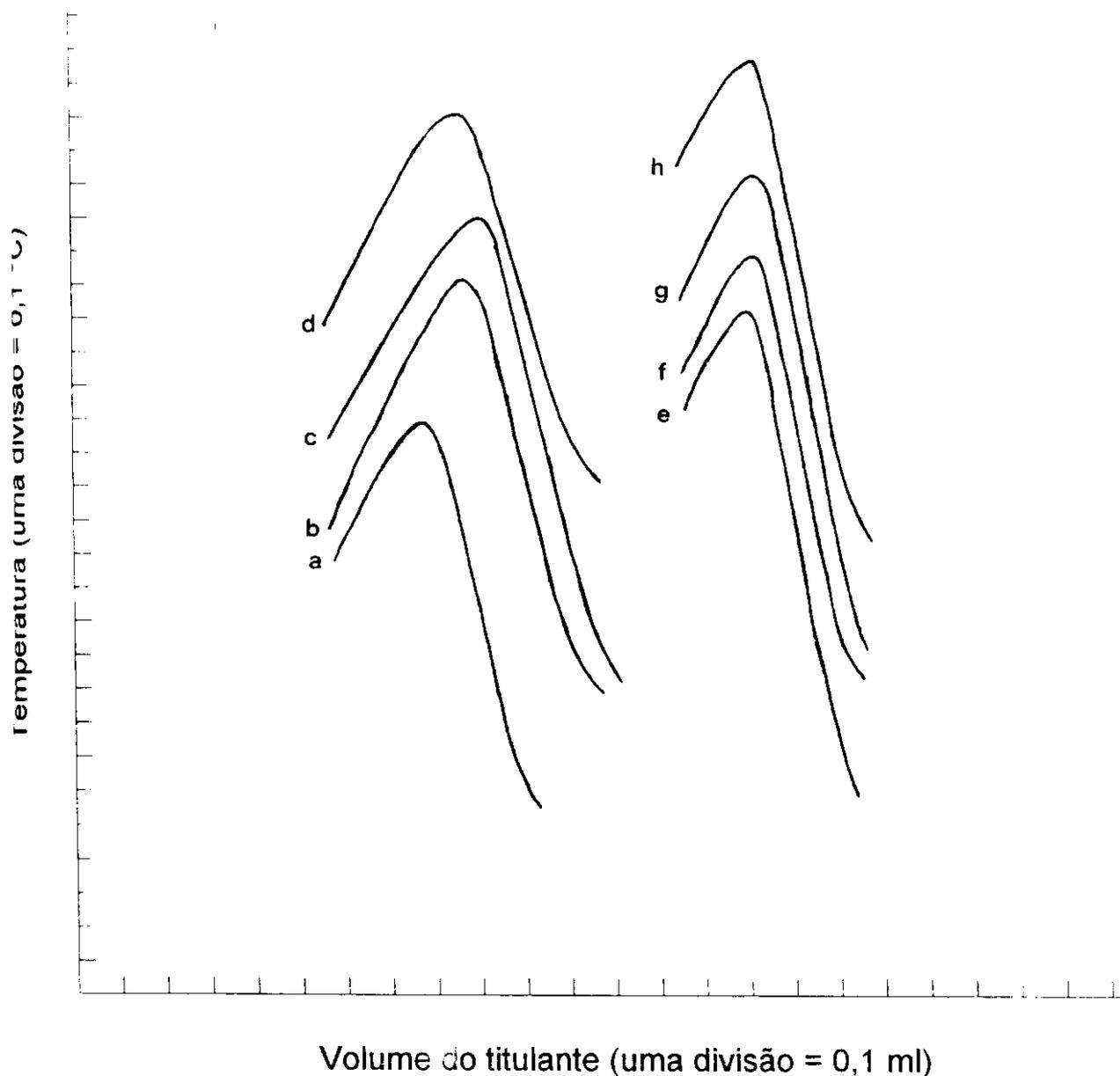
As curvas correspondentes às amostras de petróleo ou derivados analisadas apresentaram um arredondamento no ponto final (figuras 10 e 11), em maior ou menor intensidade, dependendo da amostra; no entanto, para titulação com KOH 0,1 mol/l, não há dificuldade na determinação do ponto final.

Comparou-se os IA do petróleo 2 obtido pelos três métodos de determinação do ponto final: *i*) afastamento da tangente à reação determinativa, IA = 0,34 mg KOH/g; *ii*) afastamento da tangente à reação indicativa, IA = 0,36 mg KOH/g; *iii*) cruzamento das duas tangentes, IA = 0,35 mg KOH/g. Através do teste t, concluiu-se que não há diferença estatística entre esses três resultados, com 95% de confiança. Porém, à medida que o ponto final torna-se mais arredondado, e com variação de temperatura mais lenta, a diferença entre os IA obtidos pelos três métodos é maior, e os resultados podem não ser equivalentes. Para todos os casos, o ponto final foi determinado a partir do afastamento da tangente à reação indicativa.

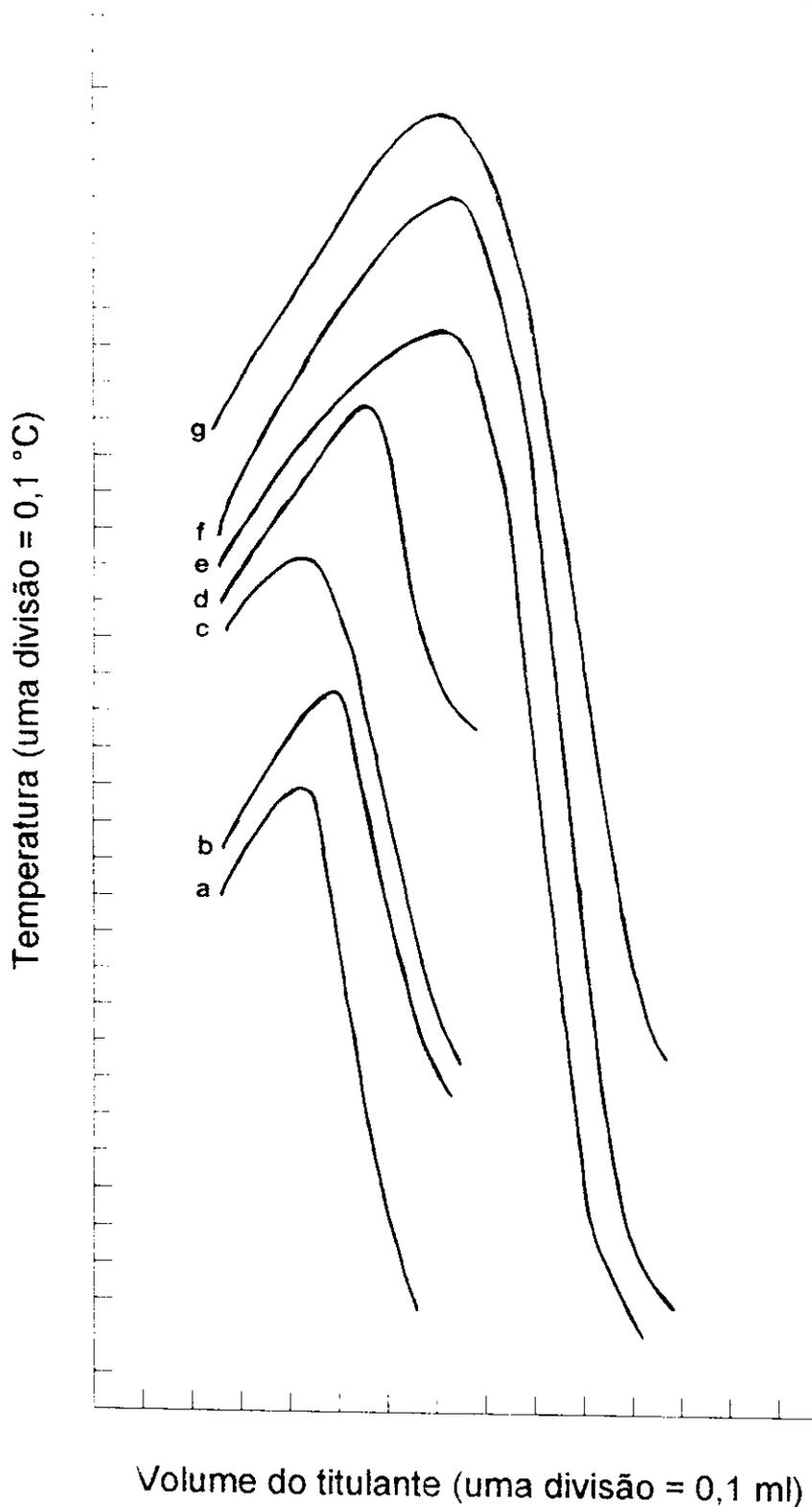
O arredondamento da curva de titulação termométrica no ponto final, pode ser devido à sobreposição entre as reações de neutralização de ácidos muito fracos e indicativa. Particularmente com PF como indicador termométrico, o arredondamento também pode ser devido a compostos fenólicos. Primeiramente são titulados os ácidos mais fortes que os fenóis, e depois há uma competição entre neutralização dos fenóis, despolimerização do PF e a reação fenol-formaldeído. Como normalmente os fenóis presentes no petróleo são tipo cresol e xilenol<sup>54-57</sup>, que possuem substituintes doadores de elétrons ligados ao anel benzênico, esses dificilmente serão titulados. Carboxifenóis<sup>56,59</sup>, se estiverem presentes, poderão ter os grupos carboxílico titulados, mas ainda assim podem resultar no arredondamento no ponto final da curva.

Para analisar o efeito de compostos fenólicos sobre a curva de titulação e no valor do IA, adicionou-se fenol ao petróleo 4, de IA = 0,58 mgKOH/g, e titulou-se termometricamente (figura 12). Não houve alteração na forma da curva, mas o IA calculado foi 0,62 mgKOH/g. Porém, se fosse subtraído o volume de base gasto na titulação de fenol, em vez do volume do branco, não haveria mudança no índice de acidez. Portanto, também em presença de petróleo, o fenol, apesar de não ser titulado, leva a um aumento no consumo de base.

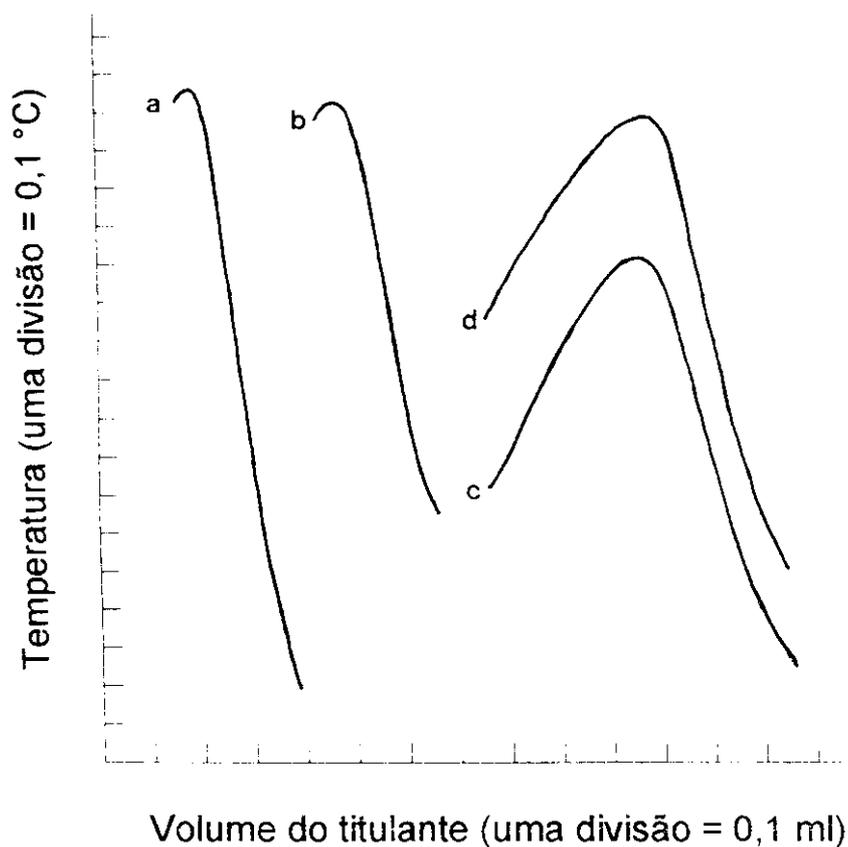
Resíduo atmosférico e várias amostras de petróleo apresentam dificuldade de dissolução. O PF, por ser insolúvel nas condições de análise, não afeta a polaridade do meio e, portanto, não diminui a solubilidade da amostra, como ocorre com os indicadores termométricos acrilonitrila e acetona<sup>18,44</sup>.



**Figura 10:** Curva de titulação termométrica catalítica de petróleos dissolvidos em 10 ml tolueno + 10 ml isopropanol + 0,1 ml água, empregando paraformaldeído (0,6 g) como indicador termométrico, e KOH 0,1 mol/l em isopropanol, como titulante. **a)** petróleo 1 (3,1499 g); **b)** petróleo 2 (3,2054 g); **c)** petróleo 3 (0,50254 g); **d)** petróleo 4 (3,01435 g); **e)** petróleo 5 (0,53866 g); **f)** petróleo 6 (3,038 g); **g)** petróleo 7 (0,55819 g); **h)** petróleo 8 (2,022).



**Figura 11:** Curva de titulação termométrica catalítica de derivados de petróleo dissolvidos em 10 ml tolueno + 10 ml isopropanol + 0,1 ml água, empregando paraformaldeído (0,6 - 1,2 g) como indicador termométrico, e KOH 0,1 mol/l em isopropanol, como titulante. **a)** resíduo atmosférico (1,116816 g); **b)** óleo diesel (3,20951 g); **c)** querosene de aviação (19,30g); **d)** gasóleo (2,14909 g); **e)** lubrificante novo (1,145180 g); **f)** lubrificante novo, aberto a 8 meses (1,14030 g); **g)** lubrificante usado (0,63117).

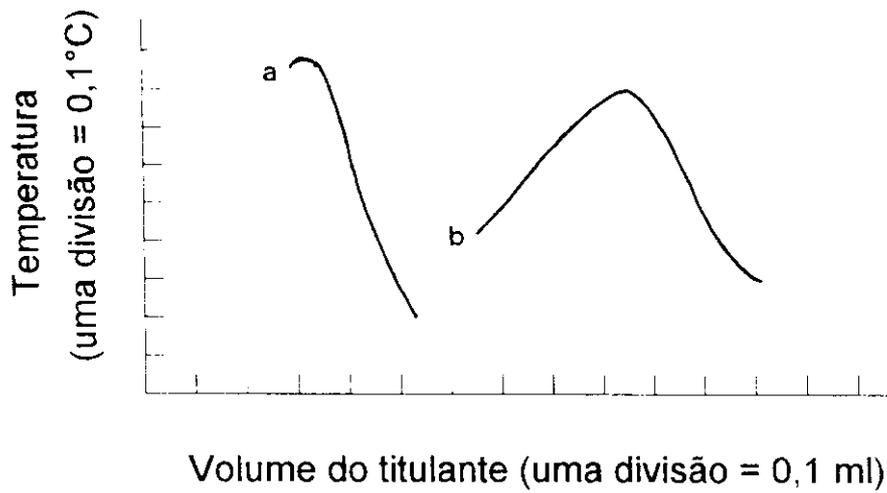


**Figura 12:** Curva de titulação termométrica catalítica obtida em 10 ml tolueno + 10 ml isopropanol + 0,1 ml água, empregando paraformaldeído (0,6 g) como indicador termométrico, e KOH 0,1 mol/l em isopropanol, como titulante. **a)** branco; **b)** fenol (4,71 mg); **c)** petróleo 4 ( 3,01435 g). **d)** petróleo 4 (3,08182 g) + fenol (4,71 mg).

Quando a acidez da amostra é pequena, é necessário utilizar-se massa maior e, conseqüentemente, o volume total aumentará. Deve-se, então, aumentar proporcionalmente a massa de PF para obter variação de temperatura adequada para a determinação do ponto final. O mesmo procedimento deve ser seguido se usar um volume maior de solvente para facilitar a dissolução da amostra.

Para o caso de amostras que não dissolvem completamente no solvente da ASTM, pode-se usar como solvente a mistura clorofórmio/isopropanol/água (10/10/0,1; v/v)<sup>28</sup>. A curva de titulação da amostra 4 encontra-se na figura 13. A despolimerização do PF, nessas condições, é menos favorável que em tolueno/isopropanol/água, o ponto final é mais arredondado, e a variação de temperatura no ponto final é menor e mais lenta, mesmo na titulação do branco. Conseqüentemente, o IA (0,61 mgKOH/g) foi superior ao determinado com solvente contendo tolueno.

Portanto, o ponto final arredondado observado na análise de petróleo e derivados com KOH 0,1 mol/l, pode ser devido a titulação de ácidos muito fracos e/ou a presença de fenóis. Quando isso ocorre, a diferença entre TTC e titulações potenciométrica ou visual pode ser maior, já que através dessas últimas duas técnicas não ocorre a titulação de ácidos muito fracos e fenóis.



**Figura 13:** Curva de titulação termométrica catalítica obtida em 10 ml clorofórmio + 10 ml isopropanol + 0,1 ml água, empregando paraformaldeído (0,6 g) como indicador termométrico, e KOH 0,1 mol/l em isopropanol, como titulante. **a)** branco; **b)** petróleo 4 (3,01492 g).

### 3. ÍNDICE DE ACIDEZ DE PETRÓLEO E DERIVADOS

Nesse trabalho, não se usou as massas de amostras indicadas no métodos da ASTM<sup>28,29</sup>, mas, sempre que possível, manteve-se a mesma relação massa/volume. Para amostras de difícil solubilidade, foi empregada uma massa menor; para as de baixa acidez, uma massa maior; e no caso da titulação visual de amostras coloridas, empregou-se massa menor, quando a acidez permitia, para melhor visualização da viragem do indicador.

As titulações termométricas e potencimétricas, para as quais foi possível a adição de pequeno volume de base através de uma seringa acoplada a um motor propulsor, foram realizadas de forma idênticas; mas na titulação visual, que foi realizada com uma bureta comum, foi necessária uma massa maior de amostra.

As tabelas 3 e 4 apresentam os resultados obtidos pelos três métodos, bem como seus desvios padrões para amostras de petróleo e derivados.

Para verificar se há diferença entre os resultados obtidos por TTC com PF como indicador termométrico, e os métodos padrões, e se o método é aceitável, recorreu-se a alguns procedimentos estatísticos. Aplicou-se o teste F, para comparar a precisão, e o teste t para comparar os valores dos índices de acidez, para cada amostra.

#### 3.1. COMPARAÇÃO ENTRE TITULAÇÃO TERMOMÉTRICA CATALÍTICA E TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA

Inicialmente, comparou-se as precisões de TTC e potenciométrica. O valor de F foi calculado para cada amostra individualmente. Na maioria dos casos, o valor de  $F_{\text{calculado}}$  foi inferior ao de  $F_{\text{tabelado}}$ , e concluiu-se que não há diferença significativa entre a precisão dos dois métodos, e as estimativas desvios padrões são apenas erros aleatórios e não dependem da amostra, com 95% de confiança. Para o petróleo 3, o valor de  $F_{\text{calculado}}$  foi nove vezes maior que o tabelado. Para o resíduo atmosférico,  $F_{\text{calculado}}$  foi pouco superior a  $F_{\text{tabelado}}$ , e para o petróleo 7,  $F_{\text{calculado}}$  foi praticamente igual ao tabelado. Nesses casos específicos, pode-se dizer que os métodos apresentam precisão diferentes, sendo observado menor desvio na a TTC.

Para a amostra de óleo diesel, não foi possível calcular o valor de F, pois esse é definido com  $s_1^2/s_2^2$ , onde  $s_1^2$  e  $s_2^2$  são as variâncias dos dois métodos, e  $s_1^2 > s_2^2$ . Como o desvio padrão na TTC foi igual a zero, este seria o denominador da fração  $s_1^2/s_2^2$ , e F tenderia a infinito. Assim, as precisões dos dois métodos, nesse caso, também não podem ser consideradas iguais.

Observando-se os desvios padrões (tabelas 3 e 4), pode-se verificar que a TTC apresenta sempre precisão igual ou superior à titulação potenciométrica.

**Tabela 3:** Índice de acidez de petróleo (mgKOH/g) e seus respectivos desvios padrões \*, determinado por TTC e pelo método padrão

Amostras	Titulação Termométrica Catalítica	Titulação Potenciométrica ASTM D 664/87
Petróleo 1	0,43 ± 0,01	0,33 ± 0,01
Petróleo 2	0,36 ± 0,01	0,30 ± 0,01
Petróleo 3	4,40 ± 0,03	4,02 ± 0,34
Petróleo 4	0,58 ± 0,01	0,58 ± 0,01
Petróleo 5	1,01 ± 0,02	1,10 ± 0,04
Petróleo 6	0,32 ± 0,01	0,29 ± 0,01
Petróleo 7	1,72 ± 0,02	1,85 ± 0,07
Petróleo 8	0,48 ± 0,00	0,40 ± 0,03

\* foram realizadas no mínimo de três medidas para cada amostra

Das doze amostras estudadas, para dois petróleos e resíduo atmosférico, os índices de acidez obtidos por TTC e titulação potenciométrica não apresentam diferença estatística, e para as outras seis amostras de petróleo, querosene, gasóleo e óleo diesel, os IA obtidos pelos dois métodos são significativamente diferentes (95% de confiança), sendo que, em geral, os IA obtidos por TTC são superiores.

As amostras foram homogeneizadas através da agitação do frasco e também com bastão de vidro. O petróleo 3, bastante viscoso, foi o que apresentou maior desvio padrão, tanto na TTC quanto na potenciométrica, portanto esse procedimento foi insuficiente. Seria mais adequado ter homogeneizado a amostra previamente aquecida, para aumentar sua fluidez, como foi realizado para gasóleo e resíduo atmosférico.

**Tabela 4:** Índice de acidez de derivados de petróleo (mgKOH/g) e seus respectivos desvios padrões \*, determinado por TTC e pelos métodos padrões

Amostras	Titulação Termométrica Catalítica	Titulação Potenciométrica ASTM D 664/87	Titulação Visual ASTM D974/87
Querosene	0,044 ± 0,001	0,020 ± 0,001	0,019 ± 0,002
Óleo diesel	0,27 ± 0,01	0,19 ± 0,01	0,29 ± 0,00
Gasóleo	0,59 ± 0,01	0,51 ± 0,02	0,60 ± 0,01
Resíduo atmosférico	0,51 ± 0,02	0,49 ± 0,06	-
Lubrificante novo	1,23 ± 0,01	-	0,96 ± 0,02
Lubrificante novo **	2,20 ± 0,03	-	1,91 ± 0,02
Lubrificante usado	3,02 ± 0,01	-	-

\* foram realizadas no mínimo de três medidas para cada amostra

\*\*este lubrificante nunca foi usado, porém a lata estava aberta a cerca de 8 meses

Na titulação potenciométrica do petróleo 5 + ácido benzóico, observou-se uma única inflexão, portanto, foram titulados apenas espécies com acidez semelhante a do ácido benzóico. Através da TTC, titulou-se maior porcentagem de ácido benzóico que na potenciométrica. Ácidos mais fracos que o benzóico também podem ser titulados, mesmo que não estequiometricamente. Na TTC com PF não é possível titular fenóis de baixa acidez, mas quando esses estão presentes há um arredondamento no ponto final, e maior consumo de base. Diante desses fatos, esperava-se que os IA termométricos fossem superiores aos potenciométricos. Esse comportamento foi observado para a maioria das amostra, sendo que a diferença entre os IA variou de 4 a 42%, sem considerar o querosene, que não é adequadamente titulado com KOH 0,1 mol/l<sup>36,38</sup>.

Os petróleos 3 (figura 10c) e 4 (figura 10d), que não possuem diferença significativa nos valores encontrados para sua acidez, apresentam curva termométrica com ponto final mais arredondado e com variação mais lenta de temperatura que o petróleo 6 (figura 10f), cujo IA termométrico é maior que o

potenciométrico. O nível de ruído na titulação potenciométrica foi semelhante para essas três amostras.

Para os petróleos 5 (figura 10e) e 7 (figura 10g), bastante viscosos, os IA potenciométricos foram superiores. A curva potencimétrica da amostra 7 apresentou alto grau de ruído; já para a amostra 2, houve pouco ruído, mas o pico da primeira derivada foi pouco reprodutível. Para as duas amostras observou-se ponto final termométrico apenas um pouco arredondado, e com rápida queda de temperatura.

Portanto, as diferenças nos IA obtidos através dos dois métodos, não dependem apenas da intensidade do arredondamento no ponto final e velocidade da variação de temperatura, na TTC, e do nível de ruído da titulação potenciométrica, mas também estão relacionadas à grande complexidade das amostras.

### **3.2. COMPARAÇÃO ENTRE TITULAÇÃO TERMOMÉTRICA CATALÍTICA E TITULAÇÃO VISUAL**

Cinco amostras foram tituladas termométrica e visualmente. Para gasóleo e óleo diesel, não há diferença estatística nos valores de acidez, mas para querosene e óleos lubrificantes novos, os IA obtidos pelos dois métodos são significativamente diferentes (95% de confiança).

Na curva de TTC do indicador  $\alpha$ -naftolbenzeína (figura 5), observa-se que a viragem do indicador ocorre no topo da curva, ou seja, quando inicia-se a despolimerização do PF.

Nos casos em que a curva de TTC da amostra é apenas um pouco arredondado no ponto final, o volume de base no topo da curva é semelhante ao volume de base no afastamento da tangente à reação indicativa. Assim, os IA obtidos por TTC e titulação visual são próximos, como ocorreu para o gasóleo e óleo diesel. Quando o ponto final é mais arredondado, o volume de base no topo da curva pode ser menor que no ponto final calculado. Consequentemente, a acidez obtida por TTC é maior que por visual, como encontrado para querosene e lubrificantes novos.

### 3.3. COMPARAÇÃO ENTRE TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA E TITULAÇÃO VISUAL

Para as três amostras analisadas pelos dois métodos padrões, os IA obtidos para gasóleo e óleo diesel são significativamente diferentes, sendo que a acidez determinada pelo método visual é maior. Para querosene, os IA podem ser considerados iguais (95% de confiança).

Embora, através da titulação potenciométrica seja possível titular ácidos mais fracos que na visual<sup>12</sup>, de acordo com a ASTM<sup>28,29</sup> é possível titular ácidos bastante fracos, em petróleo e derivados, através dos dois métodos. Porém, IA obtidos de formas diferentes não são necessariamente iguais, mas devem ser da mesma magnitude<sup>28</sup>, como encontrou-se nesse trabalho para os métodos padrões e TTC. De acordo com Quilty<sup>41</sup>, discrepâncias de um fator de dois entre análises realizadas por métodos diferentes são comuns nesse tipo de amostra.

### 3.4. Outros indicadores termométricos na titulação de petróleo e derivados

Nos trabalhos envolvendo TTC de petróleo e derivados, encontrados na literatura, são empregadas acetona ou acrilonitrila<sup>18,44</sup>, indicadores termométricos usados em titulações de ácidos fracos. Como os dois indicadores são polares, a introdução desses à solução contendo a amostra provoca a precipitação de espécies ácidas, e quanto maior a quantidade de amostra, maior também será a fração que precipita, e, portanto, os IA são dependente da massa. Greenhow e Nadjafi<sup>18</sup> obtiveram a acidez por TTC inferiores à obtida por titulação potenciométrica, ambas realizadas em piridina, e afirmam estar titulando fenóis. Grassi<sup>44</sup> obteve IA, determinado por TTC em piridina, significativamente superior ao potenciométrico em butanol/xileno/água (49:49:2, v/v), atribuindo a diferença à maior basicidade da piridina e, conseqüentemente, à titulação de fenóis.

Acrilonitrila não pode ser usada para comparação direta com os métodos da ASTM, pois não é obtido ponto final adequado em tolueno/isopropanol/água, sendo necessária a adição de dimetilformamida. Com PF a comparação é realizada sem dificuldade, pois, com o solvente da ASTM obtém-se um ponto final bem definido, com acentuada variação de temperatura.

A TTC com PF apresenta também vantagem sobre os métodos com os indicadores termométricos acrilonitrila ou acetona, pois o PF não afeta a solubilidade da amostra. Os resultados com PF são mais significativos para

comparação com os métodos padrões, pois além da titulação ser realizada no solvente da ASTM, também não ocorre a titulação de fenóis de baixa acidez.

Como o grande interesse no conhecimento da acidez de petróleo e derivados, está em acompanhar a oxidação de material em serviço e/ou avaliar da possibilidade de corrosão, a qual é devida principalmente aos ácidos naftênico (ácidos carboxílicos), os IA obtidos com PF são adequados. Devido a sua maior semelhança com a acidez determinada pelos métodos padrões, a TTC com PF seria mais adequada para uma análise de rotina que com acrilonitrila ou acetona.

### **3.5. APLICAÇÃO DA TITULAÇÃO TERMOMÉTRICA CATALÍTICA COM PARAFORMALDEÍDO AO ESTUDO DE LUBRIFICANTES**

A acidez total é um dos testes mais significativos para avaliar a performance de óleos lubrificantes novos e usados. A determinação da acidez apresenta sérias dificuldades, particularmente para óleos usados que, sendo amostras escuras não podem ser submetidas a titulação visual. A titulação potenciométrica, além de ser demorada, nem sempre resulta num ponto final satisfatório, levando a um amplo alcance de resultados, sendo em muitos casos necessário o uso de tampões, porém não é certo que esses resultados sejam significativos. No caso de óleos usados, existem partículas de carbono que tendem a aderir ao eletrodo durante a titulação e podem diminuir a precisão dos resultados<sup>33</sup>.

A TTC mostrou-se o único método que pode ser aplicado a amostras de óleos lubrificantes automotivos novos e usados. Foi possível observar o aumento da acidez devido a oxidação (tabela 4), comparando-se os IA do óleo novo (coloração laranja) cujo frasco foi aberto no momento na análise, do óleo novo (coloração laranja) cuja lata já estava aberta a cerca de oito meses, e portanto estava exposto ao ar, e com óleo já usado (escuro, como petróleo), submetido ao contato com o ar e com aquecimento. Portanto o teste poderia ser aplicado ao estudo e desenvolvimento de novos materiais, nos quais é importante o conhecimento da alteração da acidez devido a oxidação de óleo em serviço<sup>30</sup>.

Os IA termométricos foram maiores que os visuais (óleos novos), como observado para outras amostras em que o ponto final é arredondado, devido a titulação de ácidos mais fracos e/ou a presença de fenóis originalmente presentes ou adicionados como aditivos.

Não foi possível obter o ponto final na titulação potenciométrica de óleos lubrificante, pois não observa-se inflexão na curva de titulação, o que pode ser devido a forte adsorção da amostra ao eletrodo e/ou a presença de ácidos com

$pK_a$  próximos. Nenhum desses fatores interferem na determinação do ponto final da titulação termométrica.

### **Resumindo:**

Os métodos visual e potenciométrico, apesar de bastante utilizados para o controle de qualidade de petróleo e derivados, apresentam dificuldades de ordem prática. O primeiro está limitado a amostras claras, e o segundo está sujeito a instabilidade e desgaste do eletrodo de vidro em solvente orgânico, e, quando estão presentes espécies com  $pK_a$  próximos, pode não ocorrer inflexão na curva de titulação. Os IA obtidos pelos dois métodos nem sempre são semelhantes.

O método termométrico com PF como indicador, para amostras dissolvidas no solvente da ASTM e com KOH 0,1 mol/l como titulante, foi o único que pode ser aplicado a todas as amostras, independente da coloração, viscosidade, solubilidade e acidez. É possível também acompanhar alteração da acidez devido à oxidação de óleo em serviço. As titulações foram realizadas com rapidez, e os pontos finais determinados com facilidade, resultando num desvio padrão relativo de 0 a 5%.

A TTC com PF seria uma boa alternativa para substituição das titulações potenciométrica e visual, não só de petróleo e derivados, mas de vários tipos de amostras para as quais seja importante a determinação da acidez. Todas as amostras poderiam ser submetidas ao mesmo método de análise, e as comparações de IA seriam mais fáceis e significativas.

O uso de PF como indicador termométrico não altera as propriedades do meio titulante, sendo mais vantajoso com relação à TTC utilizando acetona ou acrilonitrila.

TITULAÇÃO DE ÓLEO MINERAL ISOLANTE

A presença de espécies ácidas em óleo isolantes é altamente prejudicial, sendo responsáveis por corrosão, formação de depósitos e alteração na capacidade isolante desses óleos<sup>60</sup>. O conhecimento do IA é um dos fatores importantes para avaliar a oxidação de óleos, já que essa resulta na formação de ácidos, sendo um dos critérios utilizados na decisão de substituição do óleo, ou inadequação dos tratamentos para recondicionamento e recuperação. Amostras de óleos isolantes novos são difíceis de serem estudadas, pois o produto possui acidez muito baixa.

Amostras de óleo usado não apresentam dificuldade quanto a determinação da acidez, pois essas podem ser realizada de forma semelhantes às amostras de petróleo, com KOH 0,1 mol/l. A tabela 5 apresenta os resultados para as três amostras analisadas.

Os desvios padrões relativos encontrados na TTC de óleos isolantes (0 - 5%), são pouco superiores aos das amostras anteriormente estudadas. Na titulação visual (0 - 6%), são inferiores aos dos outros derivados de petróleo (1 - 12%). Porém, na titulação potenciométrica, houve aumento sensível, passando de 3 - 12% (petróleo e derivados), para 11 - 31% (óleos isolantes).

Como os óleos isolantes são menos ácidos que as amostras anteriormente estudadas, é necessário empregar-se uma massa maior de óleo, resultando em curvas potenciométricas com bastante ruído e maior desvio padrão que na TTC ou visual. Apesar da coloração amarelo-alaranjada das amostras, não houve muita dificuldade na determinação do ponto final pelo método visual. Na TTC, a curva de titulação apresenta-se arredondada no ponto final (figura 14i, j, k), particularmente na amostra mais ácida, indicando presença de espécies de baixa acidez e/ou de compostos fenólicos originalmente presentes, ou adicionados como aditivos, como o *ditercbutilparacresol*, que atua como inibidor de oxidação. Com isso, os IA determinados por TTC são superiores.

Embora os óleos novo e recuperado apresentem acidez muito baixa, também realizou-se suas titulações termométricas com KOH 0,1 mol/l, com e sem remoção de CO<sub>2</sub> (figura 14e, f, g, h). A tabela 5 apresenta os resultados para uma amostra de óleo novo e uma de óleo recuperado. O volume de base gasto na titulação do branco não é afetado pela presença de CO<sub>2</sub>, mas os IA obtidos com a remoção do gás carbônico são menores, porém há aumento do desvio padrão, indicando menor reprodutibilidade.

**Tabela 5:** Índice de acidez de óleo isolante mineral (mg de KOH/g) e seus respectivos desvios padrões \*, determinado por TTC e pelos métodos padrões, com KOH 0,1 mol/l

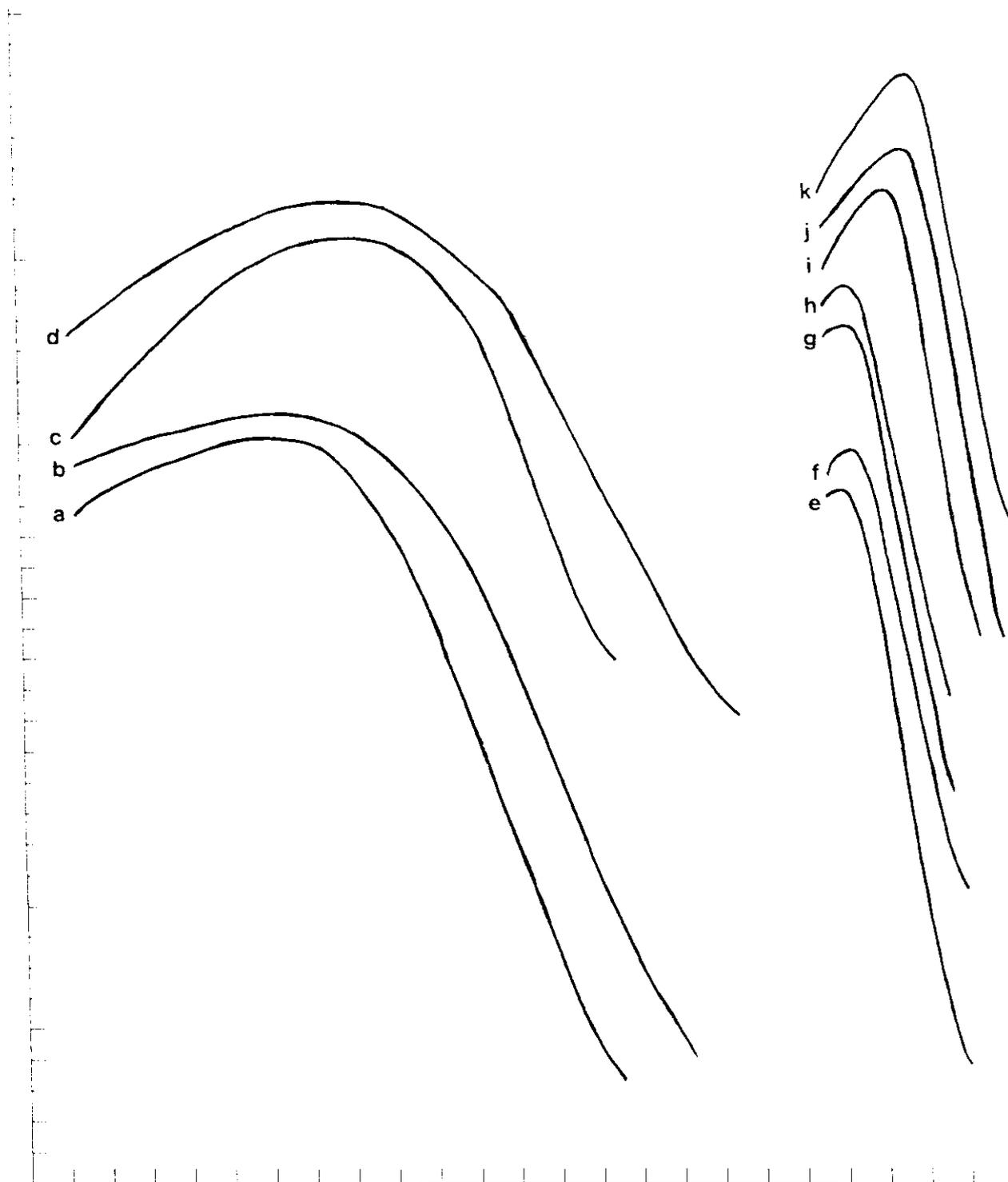
Amostras	Titulação Termométrica Catalítica	Titulação Potenciométrica ASTM D 664/87	Titulação Visual ASTM D 974/87
Novo	0,017 ± 0,000	-	-
Novo **	0,016 ± 0,001	-	-
Recuperado	0,017 ± 0,000	-	-
Recuperado **	0,014 ± 0,001	-	-
Usado 1	0,20 ± 0,01	0,16 ± 0,05	0,16 ± 0,01
Usado 2	0,22 ± 0,01	0,18 ± 0,02	0,18 ± 0,00
Usado 3	0,28 ± 0,01	0,22 ± 0,03	0,22 ± 0,00

\* foram realizadas no mínimo de três medidas para cada amostra

\*\* titulação realizada após remoção de CO<sub>2</sub>

As titulações visual e potenciométrica não foram realizadas para óleos isolantes novo e recuperado; a primeira porque levaria a um erro muito grande devido ao pequeno volume de titulante necessário para neutralização da amostra, e a segunda, porque, com a grande massa de óleo que seria necessária, ocorria adsorção no eletrodo, inviabilizando a análise.

Óleos isolantes novo e recuperado também foram tituladas com KOH 0,01 mol/l, visual e termometricamente (figura 14 a, b, c, d; tabela 6). Para o caso onde não houve remoção de CO<sub>2</sub>, o IA do óleo recuperado foi semelhante ao determinado com base mais concentrada, mas para o óleo novo, foi superior, e em ambos houve menor reprodutibilidade. Os IA termométricos são aproximadamente o dobro do IA visual.



### Volume do titulante (uma divisão = 0,1 ml)

**Figura 14:** Curva de titulação termométrica catalítica de óleo mineral isolante dissolvidos em 10 ml tolueno + 10 ml isopropanol + 0,1 ml água, empregando paraformaldeído como indicador termométrico. Titulação com KOH 0,01 mol/l: **a)** novo (20,10041 g); **b)** novo (20,43058 g); **c)** recuperado (20,43058 g); **d)** recuperado (20,38235 g). Titulação com KOH 0,1 mol/l: **e)** novo (20,61924 g); **f)** novo (20,86036 g); **g)** recuperado (20,34519 g); **h)** recuperado (20,45176 g); **i)** usado 1 (4,35841 g); **j)** usado 2 (6,90117 g); **k)** usado 3 (5,06495 g). Remoção de CO<sub>2</sub> em **b**, **d**, **f**, **h**. Massa de PF de 0,7 - 2,0g

Na titulação com base mais diluída, nota-se uma sensível diferença entre IA obtidos com e sem remoção de CO<sub>2</sub> (tabela 6). Na TTC, os valores IA foram cerca de metade dos obtidos em presença de CO<sub>2</sub>, e na visual, para o óleo novo foi metade e para o regenerado foi seis vezes maior. Essa mesma relação foi encontrada quando comparou-se a acidez obtida por TTC e visual com remoção de CO<sub>2</sub> (tabela 6).

**Tabela 6:** Índice de acidez (IA) de óleo isolante mineral (mg de KOH/g) e seu respectivo desvio padrão (s)\*, e o desvio padrão relativo (s<sub>r</sub>), determinado por TTC e pelos métodos padrões, com KOH 0,01 mol/l

Amostras	Titulação Termométrica Catalítica		Titulação Visual ASTM D 974/87	
	(IA ± s)	s <sub>r</sub>	(IA ± s)	s <sub>r</sub>
Novo	0,020 ± 0,003	15	0,0102 ± 0,0007	6
Novo **	0,0085 ± 0,0011	13	0,0051 ± 0,0008	16
Recuperado	0,015 ± 0,000	0	0,0072 ± 0,0004	6
Recuperado **	0,0075 ± 0,0023	31	0,0012 ± 0,0004	33

\* foram realizadas no mínimo de três medidas para cada amostra

\*\* titulação realizada após remoção de CO<sub>2</sub>

Na titulação visual com KOH 0,01 mol/l, a viragem do indicador ocorre mais lentamente, havendo maior dificuldade na detecção do ponto final.

A despolimerização do PF também se dá mais lentamente quando a concentração da base (catalisador) é 0,01 mol/l, resultando em uma pequena queda de temperatura. Apesar de se conseguir um aumento na variação de temperatura com adição de quantidade maior de PF, não conseguiu-se acelerar a despolimerização, e a queda de temperatura continua muito lenta, e, como consequência, o ponto final bastante arredondado e difícil de ser determinado.

Portanto, com relação a observação do ponto final, nenhum dos dois métodos apresenta vantagem, sendo que o desvio padrão relativo é muito maior que na titulação com base mais concentrada, para ambos (tabela 5 e 6). Portanto, com KOH 0,1 mol/l há maior reprodutibilidade que com KOH 0,01 mol/l.

Castle e Grenhow<sup>19</sup>, determinaram a acidez de vinte amostras de óleos isolantes usando acrilonitrila como indicador termométrico e hidróxido de tetrabutylamônio 0,001 mol/l, como titulante, e compararam os resultados com os obtidos por titulação com o indicador visual azul de timol e KOH 0,02 mol/l. Os resultados termométricos foram sempre superiores. Em alguns casos foram próximos (três amostras), outros foram de nove a quinze vezes maiores (cinco amostras), e os restantes foram de duas a cinco vezes maiores. Essa diferença foi atribuída a titulação de ácidos mais fracos, como os fenóis, através da TTC.

Em nosso caso, os IA maiores obtidos por TTC, em comparação com a titulação visual, pode ser devido: **a)** à lenta despolimerização do PF, **b)** à titulação de ácidos mais fracos que na titulação visual e também **c)** a possível presença de compostos fenólicos. Porém, pode-se afirmar que a TTC com PF é comparável à titulação visual com o indicador  $\alpha$ -naftolbenzeína, já que em ambos a precisão não foi boa. Seria necessário realizar estudos envolvendo um número maior de amostras, e testar PF de menor granulometria para verificar se a despolimerização catalisada por KOH 0,01 mol/l poderia ocorrer mais rapidamente, com queda mais rápida de temperatura para obter uma melhor determinação do ponto final.

REFERÊNCIAS

1. E. J. GREENHOW & L. E. SPENCER, Ionic polymerisation as a means of end-point indication in non-aqueous thermometric titrimetry. Part J. The determination of organic bases, *Analyst*, **98**, 81 (1973).
2. E. J. GREENHOW & M. KASHANIPOUR, Ionic polymerisation as a means of end-point indication in non-aqueous thermometric titrimetry. Part XJJ. Acetals and cyclic ethers as end-point indicators in the titration of organic bases, *Analyst*, **110**, 1209 (1985).
3. E. J. GREENHOW, Acetylation as a means of end-point indication in the catalytic thermometric titration of bases, *Analyst*, **102**, 584 (1977).
4. F. F. GAÁL, A. S. TOPALOV & ZS. J. VITÉZ, Catalytic thermometric titrations of the content of some sulfonamides, *Microchem. J.*, **33**, 71 (1986).
5. E. J. GREENHOW & L. E. SPENCER, Ionic polymerisation as a means of end-point indication in non-aqueous thermometric titrimetry. Part JJ. The determination of organic acids, *Analyst*, **98**, 90 (1973).
6. E. J. GREENHOW & L. H. LOO, Ionic polymerisation as a means of end-point indication in non-aqueous thermometric titrimetry. Part VJ. The determination of thiols, *Analyst*, **99**, 360 (1974).
7. F. F. GAÁL, B. DJ. AVRAMOVIC & V. J. VAJGAND, Application of the aldehyde reactions for the endpoint detection in the catalytic thermometric titration of acids, *Microchem. J.*, **27**, 231 (1982).
8. E. J. GREENHOW & L. E. SPENCER, Acetaldehyde as an end-point indicator in the catalytic thermometric titration of weak acids, *Talanta*, **24**, 201 (1977).
9. F. F. GAÁL & B. DJ. AVRAMOVIC, Determination of total free acid in formaldehyde by coulometric catalytic thermometric titration, *J. Thermal Anal.*, **26**, 285 (1983).
10. O. E. S. GODINHO, J. C. B. FERNADES, L. M. ALEIXO & G. OLIVEIRA NETO, Formalin and paraformaldehyde as end-point indicators in catalytic thermometric titrimetry, *Analyst*, **118**, 1453 (1993).
11. KIRK-OTHMER, *Encyclopedia of chemical technology*, 3<sup>a</sup> ed., John Wiley & Sons, Nova Iorque, 1978, vol. 11, pag. 231.
12. D. CHRISTIAN, *Analytical Chemistry*, 5<sup>a</sup> ed., John Wiley & Sons, Nova Iorque, 1994.

13. J. C. MILLER & J. N. MILLER, *Estadística para química analítica*, 2ª ed., Addison-Wesley Iberoamericana, Wilmington, 1993, p. 20.
14. J. S. FRITZ, *Acid-Base titrations in nonaqueous solvents*, Allyn and Bacon, Inc., Boston, 1973.
15. E. J. GREENHOW & L. E. SPENCER, Ionic polymerisation as a means of end-point indication in non-aqueous thermometric titrimetry. Part JV. The determination of catecholamines, *Analyst*, **98**, 485 (1973).
16. E. J. GREENHOW & A. A. SHAFI, Ionic polymerisation as a means of end-point indication in non-aqueous thermometric titrimetry. Part VJJJ. Solvent effects in the determination of polyfunctional carboxylic acids and phenols, *Analyst*, **101**, 421 (1976).
17. E. J. GREENHOW & A. A. SHAFI, The analysis of phenol-, resorcinol- and phenol/resorcinol-formaldehyde resins by catalytic thermometric titrimetry. Part JJ. Resoles, *Angew. Makromol. Chem.*, **53**, 187 (1976).
18. E. J. GREENHOW & A. NADJAFI, Determination of the acidity of petroleum bitumens by catalytic thermometric titrimetry, *Anal. Chim. Acta*, **109**, 129 (1979).
19. D. A. CASTLE & E. J. GREENHOW, The determination of weak acids in mineral insulating oils by catalytic thermometric titration, *Inst. Petroleum Publ. IP 75-015*, Inst. of Petroleum, London, 1975.
20. F. F. GAÁL & B. F. ABRAMOVIC, Contributions to the theory of catalytic titrations - JJJ. Neutralization catalytic titrations, *Talanta*, **32**, 559 (1985).
21. F. W. BILLMEYER, JR., *Textbook of Polymer Science*, John Wiley & Sons, Cingapura, 1984, pag. 436.
22. R. T. MORRISON & R. N. BOYD, 5ª ed., *Organic chemistry*, Allyn and Bacon, inc., Boston, 1987, pag. 1043.
23. KIRK-OTHMER, *Encyclopedia of chemical technology*, 3ª ed., John Wiley & Sons, Nova Iorque, 1978, vol. 17, pag. 384.
24. M. F. G. LOUSTALOT, S. LARROQUE, P. GRENIER, J. P. LECA & D. BEDEL, Phenolic resins: 1. Mechanisms and kinetics of phenol and of the first polycondensates toward formaldehyde in solution, *Polymer*, **35**, 3046 (1994).

25. M. S. CHETAN, R. S. GHADAGE, C. R. RAJAN, V. G. GUNJIKAR & S. PONRATHNAM, Thermolysis of orthonovolacs. Part 1. Phenol-formaldehyde and *m*-cresol-formaldehyde resins, *Thermochim. Acta*, **228**, 261 (1993).
26. E. KUMPINSKY, A study on resol-type phenol-formaldehyde runaway reactions, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **33**, 285 (1994).
27. J. A. DEAN (ed.), *Lange's handbook of chemistry*, 13<sup>a</sup> ed., MacGraw-Hill, Nova Iorque, 1985, p. 5.
28. ASTM D-664-87, Standard test method for acid number of petroleum products by potentiometric titration, *Annual book of ASTM Standards*, vol. 5.01, Easton, 1989, p. 237.
29. ASTM D-974-87, Standard test method for acid and base number by color-indicator titration, *Annual book of ASTM Standards*, vol. 5.01, Easton, 1989, p. 333.
30. C. R. S. MOURA & R. P. CARRETEIRO, *Lubrificantes e lubrificação*, JR Ed. Técnica Ltda, Rio de Janeiro, 1987 (Coleção Tecnologia Brasileira nº 3).
31. T. NAKAJIMA & C. TANOBE, Determination of weak and very weak acids in bitumen and similar materials, *J. Inst. Petroleum*, **59**, 32 (1973).
32. F. BORRULL, J. GUASCH, J. TORRES & V. CERDÁ, Determination of the acidity index of asphalts by means of thermometric titrations. Comparison with other methods, *Thermochim. Acta*, **98**, 9 (1986).
33. T. FERNÁNDEZ, J. M. ROCHA, N. RUFINO, A. G. LUIS & F. G. MONTELONGO, High-frequency microtitrimetric determination of acidic and basic constituents in lubricating oils. Part 1. Determination of total acid number, *Analyst*, **103**, 1249 (1978).
34. Z. PAWLAK, E. GIERSZ & G. URBANCZYK, Calorimetric, emf and conductometric studies of engine oils, *Thermochim. Acta*, **154**, 187 (1989).
35. ASTM D-3339-87, Standard test method for acid number of petroleum products by semi-micro color indicator titration, *Annual book of ASTM Standards*, vol. 5.02, Easton, 1989, p. 721.
36. ASTM D-3242-88, Standard test method for acidity in aviation turbine fuel, *Annual book of ASTM Standards*, vol. 5.02, Easton, 1989, p. 678.
37. ASTM D-4636-86, Standard test method for corrosiveness and oxidation stability of hydraulic oils, aircraft turbine engine lubricants, and other

- highly refined oils, *Annual book of ASTM Standards*, vol. 5.03, Easton, 1989, p. 486.
38. NP-2300, Determinação da acidez total em QAV-1, PETROBRÁS, 1989.
39. NP-1611, rev. A, Petróleo e derivado - determinação do índice de acidez, PETROBRÁS, 1993.
40. B. E. BUELL, Differential titration of acids and very weak acids in petroleum with tetrabutylammonium hydroxide and pyridine-benzene solvent, *Anal. Chem.*, **39**, 762 (1967).
41. C. J. QUILTY, Determination of acidity in petroleum products by thermometric titrimetry, *Anal. Chem.*, **39**, 666 (1967).
42. F. BORRULL, V. CERDÁ, J. GUASCH & J. TORRES, Determination of the acidity index of crude oils and petroleum derivatives by means of thermometric titrations. Comparison with other methods, *Thermochim. Acta*, **98**, 1 (1986).
43. G. A. VAUGHAN & J. J. SWITHEBANK, The determination of phenolic hydroxyl groups in coal by thermometric titration, *Analyst*, **95**, 890 (1970).
44. M. T. GRASSI, *Introdução de um novo indicador termométrico nas titulações de bases e estudo de procedimentos titulométricos para a determinação da acidez de petróleo*, Tese de mestrado, UNICAMP, Campinas, 1990.
45. D. D. PERRIN, W. L. F. ARMAREGO & D. R. PERRIN, *Purification of laboratory chemicals*, 2ª ed., Pergamon Press, Oxford, 1986, p. 436.
46. B. S. FURNISS, A. J. HANNAFORD, P. W. G. SMITH & A. R. TATCHELL, *Vogel's textbook of practical organic chemistry*, 5ª ed., Longman Scientific & Technical, Londres, 1991.
47. A. EVANS, *Potentiometry and ion selective electrodes* (série Analytical chemistry by open learning), John Wiley & Sons, Chichester, 1987, p. 121.
48. P. L. BAILEY, *Analysis with ion-selective electrodes*, 2ª ed., Heyden, Londres, 1980, p. 62.
49. B. KARLBERG, Response-time properties of some hydrogen ion-selective glass electrodes in non-aqueous solutions, *Anal. Chim. Acta*, **66**, 93 (1973).

50. E. J. GREENHOW & B. F. AL-MUDARRIS, Metal and metalloid indicator electrodes for the non-aqueous potentiometric titration of weak acids, *Talanta*, **22**, 417 (1975).
51. H. B. HEIJDE, Potentiometric titrations in non-aqueous solution II. Anomalous behaviour of weak oxygen acids in inert and weakly basic solvents, *Anal. Chim. Acta*, **16**, 392 (1957).
52. G. A. HARLOW, C. M. NOBLE & G. E. A. WYLD, Potentiometric titration of very weak acids. Tetrabutylammonium hydroxide as titrant in nonaqueous media, *Anal. Chem.*, **28**, 787 (1956).
53. W. M. BANICK, JR., Purification of pyridine for nonaqueous titrations, *Anal. Chem.*, **34**, 296 (1962).
54. L. R. SNYDER, Petroleum nitrogen compounds and oxygen compounds, *Acc. Chem. Res.*, **3**, 290 (1970).
55. L. R. SNYDER, Nitrogen and oxygen compound types in petroleum. Total analysis of 400-700 °F distillate from a California crude oil, *Anal. Chem.*, **41**, 314 (1969).
56. W. K. SEIFERT & W. G. HOWELLS, Interfacially active acids in a California crude oil. Isolation of carboxylic acids and phenols, *Anal. Chem.*, **41**, 554 (1969).
57. M. IOPPOLO, R. ALEXANDER & R. I. KAGI, Identification and analysis of C<sub>0</sub>-C<sub>3</sub> phenols in some Australian crude oils, *Org. Geochem.*, **18**, 603 (1992).
58. D. P. SHOEMAKER, C. W. GARLAND & J. W. NIBLER, *Experiments in physical chemistry*, 5<sup>a</sup> ed., McGraw-Hill, Cingapura, 1989, p. 658.
59. P. TISSOT & D. H. WELTE, *Petroleum formation and occurrence*, Springer-Verlag, Berlim, 1978, p. 360.
60. A. R. CAMPOS & E. LEONTSINIS, *Petróleo e derivados*, JR Ed. Técnica Ltda, Rio de Janeiro, 1989 (Coleção Tecnologia Brasileira nº 7).

CAPÍTULO V

CONCLUSÃO

1. A velocidade com que ocorre a despolimerização do PF, e portanto a variação de temperatura no ponto final da TTC, é dependente da massa e granulometria do paraformaldeído, da concentração da base titulante e do solvente.
2. Por ser insolúvel, o PF não afeta as propriedades do meio titulante, podendo-se usar a massa necessária para proporcionar variação de temperatura adequada para a determinação do ponto final.
3. O ponto final na TTC, com PF como indicador termométrico, é mais facilmente determinado a partir do afastamento da tangente à reação indicativa.
4. O ponto final da TTC pode ser determinado com facilidade e precisão nas condições ordinárias desse trabalho: KOH 0,1 mol/l, PF disperso no meio reacional, com partículas de  $\phi \leq 0,149$  mm, e em quantidade suficiente para levar a diminuição da temperatura do meio titulante, no ponto final, em pelo menos 1 °C.
5. O PF possibilita a titulação estequiométrica de ácidos com  $pK_a$  semelhante aos do ácido benzóico. Ácidos tão fracos quanto o ácido bórico ( $pK_a = 9,24$ ) não são titulados estequiometricamente e apresentam curva de titulação bastante arredondada no ponto final.
6. A titulação termométrica de compostos fenólicos apresentam ponto final arredondado, devido a competição entre reação de neutralização do ácido, despolimerização do PF e reação fenol-formaldeído. Espécies fenólicas com  $pK_a$  até 7 são tituladas estequiometricamente.
7. O termistor, por não estar em contato direto com o meio titulante, não sofre envenenamento, desativação ou desgaste, e não é necessário condicionamento, sendo um método mais simples, rápido e preciso que a titulação potenciométrica.
8. Misturas de ácidos com  $pK_a$  próximos dificultam a determinação do ponto final na titulação potenciométrica, porém não interferem na TTC.
9. A TTC não é um método seletivo, portanto só é possível a determinação da acidez total de petróleo e derivados.
10. Nas condições ordinárias de nosso trabalho, a TTC com PF apresentou desvio padrão relativo de 0 a 5%, a titulação potencimétrica de 2 a 31% e a titulação visual, 0 a 6%. Portanto, a TTC mostrou-se o método mais preciso.
11. Os IA termométricos, em geral, foram superiores aos dois métodos padrões, devido a titulação de ácidos ainda mais fracos, incluindo compostos fenólicos.

12. Óleo diesel e gasóleo foram as únicas amostras que puderam ser tituladas pelos três métodos. Os IA termométricos e visuais foram próximos, e ambos superiores os potenciométricos.
13. Através da TTC é possível observar-se alteração da acidez de óleos lubrificantes devido a sua oxidação pelo ar e em serviço.
14. Para situações nas quais torna-se necessário empregar base mais diluída que 0,07 mol/l, é preciso realizar um estudo prévio, de preferência com PF de menor granulometria, para verificar a viabilidade da aplicação do método.
15. A TTC mostrou-se o único método aplicável a todas as amostras, e com fácil determinação do ponto final, na titulação com KOH 0,1 mol/l. Por não apresentar dificuldades de ordem prática, e pela possibilidade de aquisição e tratamento de dados através do computador, a TTC com PF é um método altamente competitivo para análise de rotina, tanto para petróleo e derivados, quanto outras amostras.