

**DISCUSSÃO SOBRE O USO DE FUNÇÕES DE GRAN MODIFICADAS
EM TITULAÇÕES POTENCIOMÉTRICAS ÁCIDO-BASE
APLICAÇÃO À TITULAÇÃO DA MISTURA DE ÁCIDOS CLORÍDRICO E CÍTRICO COM BASE FORTE**

L.M. Aleixo e O.E.S. Godinho

Instituto de Química – UNICAMP; Caixa Postal 6154; 13081 – Campinas (SP)

Recebido em 20/2/87

ABSTRACT

The use of modified Gran functions in the linearization of the acid-base potentiometric titration curves, for the determination of concentration and pK of individual acids present in complex mixtures is discussed. The study covers the application of the method to the titration of the mixture of hydrochloric and citric acids, including experimental procedure and calculation method. The results obtained show that the method can be applied in similar systems, which can not be solved by conventional methods.

RESUMO

O uso de funções de Gran modificadas em linearização de curvas de titulações potenciométricas ácido-base, para a determinação de concentração e pK de cada ácido presente em misturas complexas é discutido neste trabalho. O estudo envolve a aplicação do método à titulação da mistura de ácidos clorídrico e cítrico, incluindo o procedimento experimental e o método de cálculo. Os resultados obtidos indicam que o método pode ser aplicado em sistemas semelhantes, os quais não podem ser resolvidos por métodos convencionais.

I -- INTRODUÇÃO

A utilização da Potenciometria no estudo de materiais complexos, particularmente para se obter informações sobre o conteúdo ácido dos mesmos, tem sido objeto de esforços de diversos pesquisadores. Graças ao uso crescente de computadores e microcomputadores, diversos métodos de cálculo têm sido propostos para a determinação potenciométrica de mistura de ácidos.

Esses métodos são geralmente agrupados em dois tipos, os que utilizam ajuste de curvas através de regressão não-linear e os que utilizam linearização da curva de titulação, onde as retas são ajustadas por regressão linear. Entre os primeiros o método desenvolvido por Arena et al.¹ permite refinar vários parâmetros envolvidos em titulações ácido-base. Nesse caso métodos de ajuste de curvas multiparamétricas também foram desenvolvidos, como o de Boss², aplicado em misturas de ácido forte e ácido fraco. Quanto aos

métodos lineares, o trabalho de Seymour et al.³, que utiliza funções de Gran modificadas, tratou da determinação de misturas de ácidos em condensados atmosféricos pela linearização de segmentações da curva de titulação. O método linear-algébrico desenvolvido por Ivaska e Nagypal⁴ permite analisar misturas complexas de ácidos com valores de pK muito próximos.

Outros trabalhos podem ser encontrados na literatura tratando dessas titulações, tanto utilizando métodos lineares como não-lineares, o que muitas vezes dificulta a escolha de um deles para uma dada aplicação. De um modo geral, os métodos não-lineares são considerados mais exatos e mais precisos, como pode ser verificado nos trabalhos de Boss², de Meites et al.^{5,6} e de Anfalt e Jagner⁷. Os métodos lineares são considerados mais simples do ponto de vista matemático, facilitando a elaboração de cálculos. Eles permitem também uma representação gráfica, que fornece uma visualização mais clara sobre o sistema em estudo, quanto à caracterização das espécies realmente presentes, o que poderia apresentar dúvidas quando se utilizam métodos não-lineares. A precisão e exatidão obtidas em muitos casos parece não diferir do que se obtém com métodos não-lineares^{1,8}.

Neste artigo será discutido um método linear, que utiliza funções de Gran modificadas, e que é aplicável a titulações potenciométricas de misturas de ácido forte e ácidos fracos. Esse método foi apresentado no trabalho já mencionado de Seymour et al.³ e posteriormente adaptado e aplicado em titulações de proteínas^{9,10,11}, e permite determinar tanto as concentrações das espécies presentes quanto as constantes de dissociação dos ácidos fracos presentes.

II – FUNÇÕES DE GRAN MODIFICADAS

As deduções sobre a obtenção das funções de Gran modificadas foram mostradas nos trabalhos citados nas referências (3) e (9). A partir desses trabalhos, serão apresentadas as equações lineares referentes a essas funções de uma forma generalizada.

Assim, para uma titulação potenciométrica com base forte de uma mistura de HA_n ácidos com n variando de 0 até N, sendo HA_0 o ácido forte e $HA_1, HA_2, \dots, HA_N$ os ácidos fracos; a partir das equações de balanceamento de

massa e condições de eletroneutralidade, chega-se à seguinte função de Gran modificada FHA_0 para o ácido forte HA_0 :

$$FHA_0 = V_{HA_0} C_B - V C_B = \\ = ([H^+] - [OH^-])(V_0 + V) - \sum_{n=1}^N (V_{AH_n} - V_{HA(n-1)}) C_B A_n \quad (1)$$

e as funções FHA_n para os ácidos fracos HA_n , com n variando de 1 até N , são dadas por.

$$FHA_n = V_{HA_n} K_{HA_n} - V \cdot K_{HA_n} = \\ = ([H^+] - [OH^-])(V_0 + V)(K_{HA_n} + [H^+])/C_B + (V - V_{HA_0})[H^+] + \\ + (V_{HA(n-1)} - V_{HA_0}) K_{HA_n} - \\ - \left[\sum_{j=1, n>1}^{n-1} (V_{HA_j} - V_{HA(j-1)}) A_j + \sum_{j=n+1}^N (V_{HA_j} - V_{HA(j-1)}) A_j \right] \\ (K_{HA_n} + [H^+]) \quad (2)$$

Os termos que aparecem nas equações (1) e (2), V_{HA_0} e V_{HA_n} , representam o volume total de base forte para a neutralização de cada componente ácido presente. Portanto, os volumes de solução padrão de base forte necessários para neutralizar cada um dos componentes ácidos presentes são: V_{HA_0} , $(V_{HA_1} - V_{HA_0})$, $(V_{HA_2} - V_{HA_1})$... $(V_{HA_N} - V_{HA_{N-1}})$. C_B e V são respectivamente a concentração e o volume de base adicionada. K_{HA_n} é a constante de dissociação do ácido fraco HA_n , dada por

$$K_{HA_n} = \frac{[H^+][A_n^-]}{[HA_n]} \quad (3)$$

e o termo A_n é expresso por.

$$A_n = \frac{K_{HA_n}}{(K_{HA_n} + [H^+])} \quad (4)$$

V_0 é o volume inicial da titulação, $[H^+]$ e $[OH^-]$ são as concentrações dos íons Hidrogênio e Hidroxila respectivamente. Os termos V_{HA_j} , K_{HA_j} e A_j , que aparecem na equação (2), têm significado análogo aos termos V_{HA_n} , K_{HA_n} e A_n .

Os sistemas onde essas equações são aplicáveis não necessitam tratar-se de amostras que tenham um ácido forte junto com os ácidos fracos. Se uma dada amostra for constituída apenas de ácidos fracos o ácido forte poderá ser adicionado. Isto assegurará a protonação completa de todos

os ácidos fracos, e o excesso de ácido forte será determinado pela equação (1).

Quanto ao uso prático das funções de Gran modificadas e as condições experimentais para as medidas adequadas de pH, serão discutidas no decurso dos próximos tópicos.

III – PARTE EXPERIMENTAL

O método aqui proposto será ilustrado pela sua aplicação à titulação de uma mistura de ácido cítrico, um ácido triprótico, e ácido clorídrico.

Nessas titulações, como a faixa de medidas de pH pode ser bastante ampla, a calibração dos eletrodos devem ser cuidadosa. Os eletrodos usados consistem de um eletrodo de vidro indicador de íons H^+ associado a um eletrodo de referência, que pode ser de calomelano ou de prata-cloreto de prata.

O procedimento de calibração indicado no trabalho de Pehrsson et al.¹² foi o adotado neste trabalho. Esse procedimento é realizado através de uma titulação de uma solução de ácido forte com solução padrão de base forte. Nesse caso, a concentração hidrogeniônica é determinada a 25°C pela equação.

$$E = E^{\circ'} + 59,16 \log [H^+] + E_j \quad (5)$$

O potencial de junção, E_j , é dado pela equação

$$E_j = J_H [H^+] + J_{OH} [OH^-] \quad (6)$$

onde J_H e J_{OH} são constantes características do meio iônico, referindo-se às regiões ácidas e alcalinas da titulação, respectivamente. O potencial formal padrão $E^{\circ'}$, J_H e J_{OH} são determinados nessa calibração, e também o valor de K_w , a constante de dissociação da água no meio iônico usado, que será necessário para se calcular a concentração de íons hidroxila, a partir dos valores de concentrações de íons hidrogênio.

Como os parâmetros da equação 5 são diferentes nas regiões ácida e alcalina, para o lado ácido ela pode ser expressa por

$$E = E_a^{\circ'} + 59,16 \log [H^+] + E_j \quad (7)$$

onde $E_a^{\circ'}$ é o potencial formal padrão para a região ácida.

Para a região alcalina, a equação 5 é expressa por

$$E = E_b^{\circ'} - 59,16 \log [OH^-] + E_j \quad (8)$$

onde $E_b^{\circ'}$ é o potencial formal padrão para a região alcalina.

A titulação para a calibração dos eletrodos foi feita adicionando-se V_0 ml de solução de ácido clorídrico ao vaso de titulação, colocando-se em seguida os eletrodos nessa solução. Após verificar-se que o potencial inicial permanecia estável, foi adicionado de uma bureta volumes de V ml de

uma solução padrão de hidróxido de sódio, anotando-se o valor do potencial E após cada adição. A força iônica foi mantida constante e ajustada no valor de 1,0 M pela adição de NaNO₃. A temperatura também foi mantida constante no valor de (25 ± 0,1)°C com a ajuda de um termostato. Durante a titulação foi borbulhado nitrogênio livre de CO₂ na solução do vaso de titulação. Além disso, essa solução era permanentemente agitada com a ajuda de barra e agitador magnéticos.

Na tabela 1 são mostrados os dados de uma das calibrações feitas por esse procedimento. Quanto aos parâmetros necessários ao uso das equações 7 e 8, eles são obtidos da maneira apresentada a seguir.

Inicialmente, determina-se o volume de equivalência V_e da titulação usando-se o método de Gran¹³. Desse modo, no lado ácido da titulação V_e foi determinado pelo gráfico da função (V₀ + V)^{E/59,16} vs. V, através da interseção da função com o eixo V. Para os pontos localizados no lado alcalino da titulação o V_e é determinado pela intersecção com o eixo V da reta resultante do gráfico da função

(V₀ + V)10^{-E/59,16} vs. V. Na figura 1 são mostrados os gráficos dessas funções, onde pode ser verificado que dentro dos erros experimentais, o V_e para os pontos da região ácida corresponde ao determinado para os pontos da região alcalina.

Após a determinação do V_e, a concentração hidrogeniônica para os pontos localizados antes do V_e é calculada pela equação

$$[H^+] = \frac{(V_e - V)C_B}{V_0 + V} \quad (9)$$

Tendo-se os valores de [H⁺] e os correspondentes valores de E medidos, pode-se determinar os parâmetros J_H e E_a^{0'} referentes à equação 7. Fazendo-se então o gráfico de E - 59,16 log [H⁺] vs [H⁺], obtém-se uma curva caracterizada por uma região retilínea cuja extrapolação intercepta o eixo J dando o valor de E_a^{0'}, e o valor de J_H corresponde à inclinação desta reta.

Tabela 1. Titulação de HCl com NaOH 0,1154 M para calibração dos eletrodos.

V ₀ = 31,50 ml		F = (V ₀ + V) · 10 ^{E/59,16}		G = (V ₀ + V) · 10 ^{-E/59,16}	
I = 1,00 M				T = 25°C	
V/ml	E/mV	F · 10 ⁶	V/ml	E/mV	G · 10 ⁵
0,000	300,7	3,812	1,400	-164,9	0,202
0,100	298,6	3,524	1,500	-183,6	0,419
0,200	296,3	3,232	1,600	-194,2	0,635
0,300	293,8	2,942	1,700	-201,6	0,849
0,400	291,0	2,646	1,750	-204,5	0,951
0,500	287,9	2,353	1,800	-207,2	1,059
0,600	284,4	2,060	1,850	-209,6	1,164
0,650	282,4	1,908	1,901	-211,8	1,270
0,700	280,3	1,761	1,950	-213,7	1,370
0,750	278,0	1,613	2,001	-215,6	1,477
0,800	275,5	1,465	2,050	-217,2	1,574
0,850	272,8	1,321	2,100	-218,8	1,678
0,900	269,7	1,173	2,150	-220,3	1,781
0,950	266,1	1,021	2,200	-221,7	1,884
1,000	266,0	0,872	2,251	-223,0	1,985
1,050	257,2	0,725	2,303	-224,4	2,099
1,100	251,3	0,577	2,400	-226,6	2,293
1,150	243,6	0,428	2,500	-228,7	2,496
1,200	232,7	0,281	2,600	-230,6	2,696
1,250	213,3	0,132	2,700	-232,4	2,899

V_e lado ácido = 1,296 ml

V_e lado alcalino = 1,292 ml

E_a^{0'} = -260,8 mV

E_b^{0'} = -193,0 mV

J_H = 0

J_{OH} = 0,1084

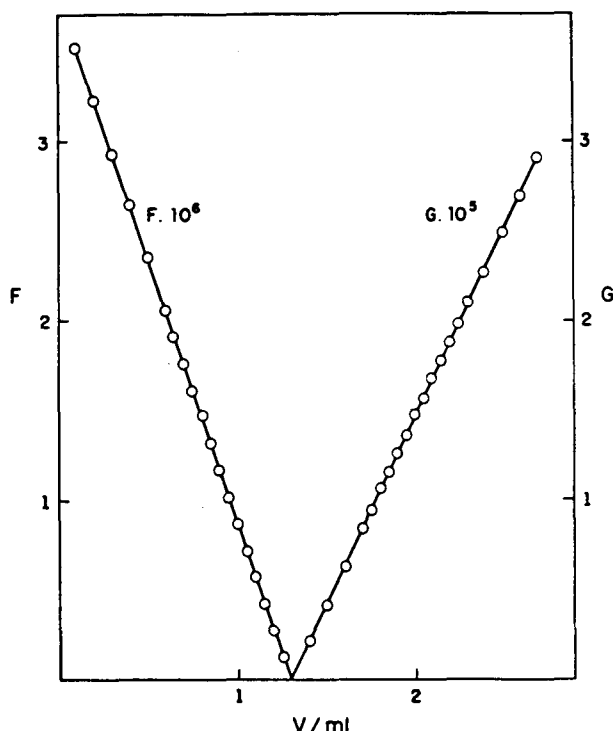


Figura 1. Gráfico das funções de Gran obtidas na determinação dos volumes de equivalência da titulação de HCl com NaOH 0,1154 M, cujos dados se encontram na Tabela 1.

$$F = (V_0 + V) \cdot 10^{E/59,16} \quad G = (V_0 + V) \cdot 10^{-E/59,16}$$

Da mesma maneira procede-se para se calcular os parâmetros $E_b^{\circ'}$ e J_{OH} no lado alcalino da titulação. A concentração de OH^- no lado alcalino é calculada pela equação:

$$[OH^-] = \frac{(V - V_e)CB}{V_0 + V} \quad (10)$$

Fazendo-se o gráfico de $E + 59,16 \log [OH^-]$ vs. $[OH^-]$, obter-se-ão os valores de $E_b^{\circ'}$ e J_{OH} referentes à equação 8, da mesma maneira usada para se obter $E_a^{\circ'}$ e J_H . Finalmente, tendo-se os valores de $E_a^{\circ'}$ e $E_b^{\circ'}$, determina-se o valor de K_w , conforme indicação da literatura¹², através da equação

$$-\log K_w = \frac{E_a^{\circ'} - E_b^{\circ'}}{59,16} \quad (11)$$

Após a calibração dos eletrodos, a titulação foi feita adicionando-se V ml de solução de hidróxido de sódio padronizado de uma bureta, a um volume V_0 de solução de mistura de ácidos cítrico e clorídrico contida no vaso de titulação, medindo-se o potencial após cada adição. As condições experimentais referentes à temperatura, força iônica, borbulhamento de nitrogênio, agitação de soluções são as mesmas já indicadas para o procedimento da titulação de calibração dos eletrodos.

Para as medidas de potencial foi empregado um pH-metro digital Micronal modelo B 375 com resolução de

0,1 mV. Foram utilizados eletrodos de vidro Metrohm EA 109 e Calomelano Saturado Metrohm EA 404. As medidas de volumes de titulante foram feitas utilizando-se a microbureta Metrohm E 457, com precisão de leitura de $\pm 0,001$ ml.

Foram utilizados reagentes de grau analítico, sendo que apenas o ácido cítrico foi purificado, através de recristalização em água, para se eliminar eventuais impurezas ácidas.

IV – RESULTADO E CÁLCULOS

As equações empregadas nos cálculos da titulação da mistura de ácido cítrico e ácido clorídrico foram obtidas a partir das equações 1 e 2. Por simplicidade, pode-se tratar essa mistura cítrico-clorídrica como uma mistura de um ácido forte e três ácidos fracos monopróticos. Desse modo, o presente sistema apresenta $N = 3$ e a equação 1, para $n = 0$, fazendo-se $FHA_0 = FHC\ell$ e $VHA_0 = VHC\ell$, torna-se

$$\begin{aligned} FHC\ell = VHC\ell CB - VCB = ([H^+] - [OH^-]) (V_0 + V) - \\ - (VHA_1 - VHC\ell) CBA_1 - (VHA_2 - VHA_1) CBA_2 - \\ - (VHA_3 - VHA_2) CBA_3 \end{aligned} \quad (12)$$

onde $FHC\ell$ é a função de Gran modificada para o ácido forte HCl e $VHC\ell$ o seu volume de equivalência; VHA_1 é o volume total de base forte necessário para neutralizar o HCl mais o ácido fraco HA_1 , que nesse caso é o primeiro grupo ácido titulado do ácido cítrico. Dessa maneira, o volume de base para neutralizar o ácido fraco HA_1 é obtido pela diferença $(VHA_1 - VHC\ell)$. O mesmo raciocínio é aplicado para se obter os volumes de base necessários para neutralizar os ácidos HA_2 e HA_3 , que serão obtidos pelas diferenças $(VHA_2 - VHA_1)$ e $(VHA_3 - VHA_2)$ respectivamente. Os demais termos já foram definidos quando da apresentação das equações 1 e 2, e os termos A_1 , A_2 e A_3 são obtidos a partir da equação 4.

A função de Gran modificada FHA_1 , para o ácido fraco HA_1 , onde $n = 1$, é obtida pela equação 2

$$\begin{aligned} FHA_1 = VHA_1 \cdot KHA_1 - V \cdot KHA_1 = \\ = ([H^+] - [OH^-]) (V_0 + V) (KHA_1 + [H^+]) / CB + \\ + (V - VHC\ell) [H^+] - (VHA_2 - VHA_1) \cdot A_2 \cdot (KHA_1 + \\ + [H^+]) - (VHA_3 - VHA_2) A_3 \cdot (KHA_1 + [H^+]) \end{aligned} \quad (13)$$

onde FHA_1 é a função de Gran modificada para o ácido fraco HA_1 . Os termos desta equação têm os mesmos significados já expostos para $FHC\ell$.

Da mesma maneira, através da equação 2, fazendo-se $n = 2$, obtêm-se a função FHA_2 para o ácido fraco HA_2

$$FHA_2 = VHA_2 \cdot KHA_2 - V \cdot KHA_2 =$$

$$\begin{aligned}
&= ([H^+] - [OH^-])(V_0 + V)(KHA_2 + [H^+]) / CB + \\
&+ (V - VHC\ell)[H^+] + (VHA_1 - VHC\ell)KHA_2 - \\
&-(VHA_1 - VHC\ell)A_1 \cdot (KHA_2 + [H^+]) - \\
&(VHA_3 - VHA_2)A_3 \cdot (KHA_2 + [H^+]) \quad (14)
\end{aligned}$$

e para o ácido fraco HA_3 , com $n = 3$, a partir da equação 2 obtém-se FHA_3

$$\begin{aligned}
FHA_3 &= VHA_3 \cdot KHA_3 - V \cdot KHA_3 = \\
&= ([H^+] - [OH^-])(V_0 + V)(KHA_3 + [H^+]) / CB + \\
&+ (V - VHC\ell)[H^+] + (VHA_2 - VHC\ell) \cdot KHA_3 - \\
&-(VHA_1 - VHC\ell)A_1(KHA_3 + [H^+]) - \\
&-(VHA_2 - VHA_1)A_2 \cdot (KHA_3 + [H^+]) \quad (15)
\end{aligned}$$

As equações 12 a 15 podem ser utilizadas para os cálculos em dois estágios, no primeiro estágio as funções de Gran modificadas são calculadas aproximadamente e no segundo estágio os cálculos são refinados. Os dados experimentais necessários aos cálculos consistem da série de medidas de concentração hidrogeniônica e os correspondentes volumes de base adicionados. A concentração hidrogeniônica foi calculada da maneira explicada na Seção III – Parte Experimental.

Assim, o cálculo aproximado inicia-se determinando-se $FHC\ell$ aproximada, usando-se apenas o primeiro termo do último membro da equação 12 ($([H^+] - [OH^-])(V_0 + V)$) e utilizando-se os três primeiros pontos da titulação (pares de valores de $[H^+]$ e V). Tendo-se os valores aproximados de $FHC\ell$, fazendo-se o gráfico $FHC\ell$ vs. V , obtém-se uma reta cuja inclinação é $-CB$ e cujo coeficiente linear é $VHC\ell CB$, de onde se obtém o valor aproximado de $VHC\ell$, conforme pode ser visto examinando-se o segundo membro da equação 12.

Para calcular-se aproximadamente FHA_1 , usam-se os três primeiros pontos para valores de $V > VHC\ell$ e os dois primeiros termos do último membro da equação 13; no primeiro termo, $(KHA_1 + [H^+])$ pode ser desprezado ou pode ser usado um valor estimado para KHA_1 . No segundo termo, introduz-se o valor aproximado de $VHC\ell$ calculado anteriormente. Com os valores aproximados de FHA_1 obtidos, faz-se o gráfico de FHA_1 em função de V , e examinando-se o segundo membro da equação 13, pode-se ver que será obtida uma reta, cuja inclinação é $-KHA_1$ e cujo coeficiente linear é $VHA_1 \cdot KHA_1$, de onde obtém-se um valor aproximado de VHA_1 .

FHA_2 é calculada aproximadamente da mesma maneira que FHA_1 , usando-se os próximos três pares de valores ($[H^+]$, V) para $V > VHA_1$, e introduzindo-se os valores aproximados obtidos anteriormente, $VHC\ell$, VHA_1 e KHA_1 ,

nos três primeiros termos do último membro da equação 14. Nesses termos, onde aparece KHA_2 , pode-se usar um valor estimado ou desprezá-lo, como no cálculo de FHA_1 . Em seguida, faz-se o gráfico de FHA_2 vs. V , cuja reta obtida permitirá obter os valores aproximados de KHA_2 e VHA_2 , conforme pode ser visto examinando-se o segundo membro da equação 14.

Finalmente, calcula-se FHA_3 para os três primeiros pares de valores ($[H^+]$, V), para $V > VHA_2$. Procedendo-se como nos casos anteriores, o gráfico de FHA_3 vs. V fornecerá os valores aproximados de VHA_3 e KHA_3 .

Alternativamente, o cálculo aproximado pode ser substituído pela introdução de valores estimados de pK e de volumes de equivalência, quando isto for possível, iniciando-se o processo de refinamento em seguida.

Tendo-se os valores aproximados de $VHC\ell$, VHA_1 , VHA_2 , VHA_3 e de KHA_1 , KHA_2 e KHA_3 , inicia-se o procedimento de refinamento das funções de Gran modificadas. A função $FHC\ell$, dada pela equação 12, será calculada usando-se todos os valores de volumes de equivalência e constantes de dissociação calculados aproximadamente. Assim, a reta $FHC\ell$ vs. V fornecerá um valor melhor de $VHC\ell$.

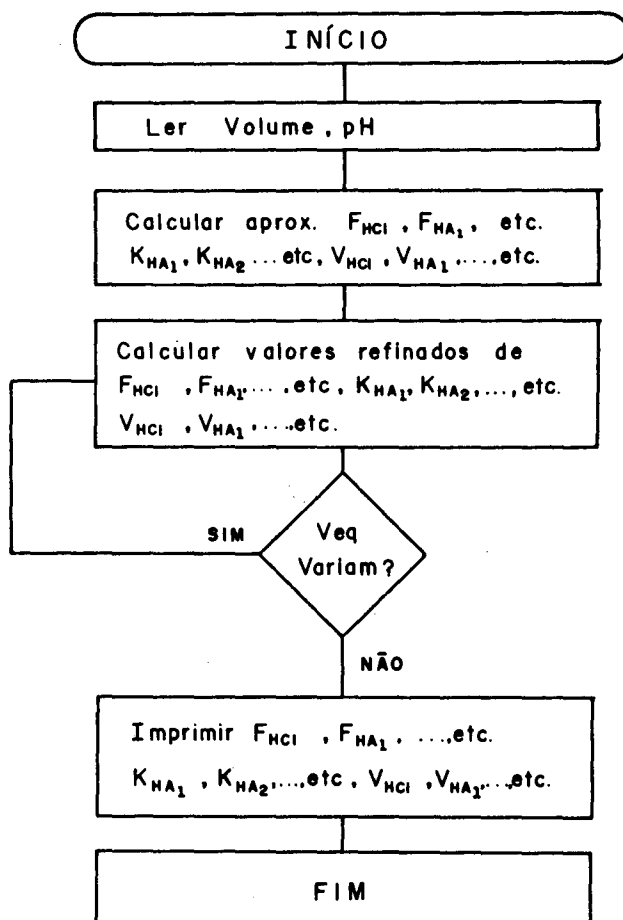


Figura 2 Diagrama de blocos mostrando o fluxograma do programa utilizado nos cálculos.

A função FHA_1 dada pela equação 13, é refinada usando-se todos os pontos experimentais da região $VHCl < V < VHA_1$, introduzindo o valor refinado de $VHCl$ e os valores aproximados dos volumes de equivalência e constantes de dissociação calculados no primeiro estágio. Desse modo o gráfico de FHA_1 vs. V dará melhores valores de VHA_1 e KHA_1 .

Na região $VHA_1 < V < VHA_2$ a função FHA_2 dada pela equação 14 é refinada introduzindo-se os valores já refinados de $VHCl$, VHA_1 , KHA_1 juntamente com os demais valores aproximados calculados no primeiro estágio. O gráfico de FHA_2 vs. V fornecerá melhores valores de VHA_2 e KHA_2 .

Procedendo-se da mesma maneira, refina-se a função FHA_3 usando-se os pontos experimentais da região $VHA_2 < V < VHA_3$. O gráfico de FHA_3 vs. V permitirá obter melhores valores de VHA_3 e KHA_3 .

Esse processo de refinamento poderá prosseguir, repetindo-se esse cálculo sucessivamente até se obter valores de

volumes de equivalência e constantes de dissociação que não mais variem entre um ciclo e outro dentro de um limite imposto. Para a realização desse cálculo iterativo, foi desenvolvido um programa em linguagem BASIC para o microcomputador CP-500 da Prológica, cujo fluxograma é mostrado na figura 2.

Na tabela 2 são apresentados os dados de uma das titulações feitas da mistura cítrico-clorídrica com hidróxido de sódio, bem como os resultados obtidos através desse procedimento de cálculo. Nessa tabela são mostradas as funções de Gran modificadas para cada grupo ácido titulado, os volumes de equivalência obtidos e as constantes de dissociação para cada grupo de ácido cítrico. Também são mostrados os volumes de neutralização esperados para cada ácido titulado, os erros obtidos e os valores de pK da literatura¹⁴ para o ácido cítrico. Os cálculos foram feitos iterativamente até que os volumes de equivalência entre uma e outra iteração concordassem em 0,01%, o que correspondeu a um total de 161 iterações. Na Figura 3 são mostrados a curva da titulação pH vs. volume para a mistura cítrico-clorídrica e as funções de Gran modificadas para cada um dos grupos

Tabela 2. Dados da titulação da mistura de HCl e ácido cítrico com $NaOH$ 0,1330 M, e resultados obtidos da linearização da curva de titulação pela aplicação das funções de Gran modificadas.

$V_0 = 32,00 \text{ mL}$			$I = 1,0 \text{ M}$			$T = 25^\circ\text{C}$			$K_w = 2,173 \cdot 10^{-14}$		
V/mL	pH	$F_{HCl} \cdot 10^1$	V/mL	pH	$F_{HA_1} \cdot 10^4$	V/mL	pH	$F_{HA_2} \cdot 10^5$	V/mL	pH	$F_{HA_3} \cdot 10^6$
0,050	2,167	2,010	1,700	2,949	7,851	2,350	3,771	4,381	3,000	4,839	4,184
0,100	2,180	1,945	1,750	2,995	7,075	2,400	3,850	3,964	3,050	4,930	3,782
0,150	2,194	1,876	1,800	3,042	6,341	2,451	3,930	3,553	3,100	5,023	3,388
0,200	2,207	1,814	1,850	3,093	5,572	2,500	4,007	3,158	3,150	5,120	2,992
0,250	2,222	1,744	1,900	3,149	4,762	2,550	4,087	2,740	3,200	5,221	2,606
0,300	2,236	1,680	1,950	3,206	3,998	2,600	4,168	2,318	3,250	5,333	2,200
0,350	2,251	1,614	2,001	3,269	3,193	2,650	4,247	1,919	3,300	5,458	1,794
0,400	2,266	1,549	2,050	3,331	2,450	2,700	4,330	1,493	3,350	5,600	1,401
0,450	2,283	1,478	2,100	3,397	1,696	2,750	4,411	1,089	3,400	5,779	1,000
0,500	2,300	1,409	2,150	3,468	0,914	2,800	4,494	0,678	3,450	6,039	0,590
0,550	2,317	1,342	2,200	3,541	0,141	2,850	4,579	0,261	3,500	6,587	0,178
0,600	2,334	1,277	2,250	3,615	- 0,617	2,900	4,663	- 0,141	3,550	9,582	- 0,176
0,650	2,351	1,215	2,300	3,693	- 1,403	2,950	4,751	- 0,560	3,600	10,084	- 0,560
0,701	2,371	1,143							3,650	10,317	- 0,977
0,750	2,390	1,077									
0,800	2,410	1,010									
0,850	2,430	0,945	V_{HA_n}	$(V_{HA_n} - V_{HA_{n-1}})$		Erro da Titulação	Obtido	pK Literat. ¹⁴	Coef. Correl. (R)		
0,900	2,452	0,876		Obtido	Esperado						
0,950	2,474	0,810									
1,000	2,496	0,746									
1,050	2,522	0,674	HCl	1,558	1,558	1,540	+1,2%	-	-		
1,100	2,545	0,612									
1,150	2,572	0,542	HA ₁	2,209	0,651	0,662	-1,7%	2,812	2,80		
1,200	2,599	0,476									
1,250	2,626	0,412	HA ₂	2,882	0,673	0,662	+1,7%	4,084	4,08		
1,300	2,655	0,346									
1,350	2,687	0,277	HA ₃	3,527	0,645	0,662	-2,6%	5,101	5,33		
1,400	2,719	0,210									
1,450	2,753	0,143	Volume de equivalência total para o ácido cítrico				Obtido	Esperado	Erro da titulação		
1,500	2,787	0,079					1,969	1,986	-0,86%		
1,550	2,824	0,013									
1,600	2,863	- 0,054									
1,650	2,904	- 0,120									

Todos os valores de volumes são dados em mL.

ácidos presentes. Os valores de pH apresentados na tabela 2, se referem, evidentemente, a pH-concentração, calculados a partir das medidas de potencial, envolvendo as questões 5,7 e 8.

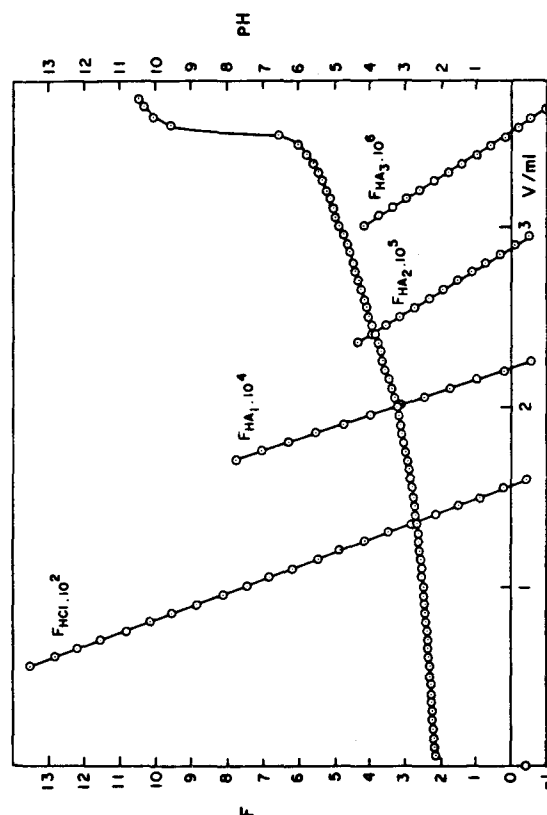


Figura 3. Curva de titulação e funções de Gran modificadas da titulação da mistura de ácidos clorídrico e cítrico com NaOH 0,1330 M, cujos dados se encontram na tabela 2.

V – DISCUSSÃO

Do que foi exposto neste trabalho e dos resultados obtidos a partir das titulações feitas, fica demonstrada a capacidade dos métodos lineares em resolver sistemas complexos de misturas de ácidos através de medidas potenciométricas. Devido à disponibilidade de pH-metros e eletrodos de vidro de boa qualidade a preços acessíveis, juntamente com a facilidade crescente de aquisição de microcomputadores, a utilização de métodos potenciométricos envolvendo medidas experimentais e tratamento de dados mais elaborados, como no presente caso, passa a ter uma aplicação mais extensiva.

A calibração dos eletrodos aqui empregada apresenta vantagens sobre a utilização de Tampões NBS^{3,9} para o mesmo fim. Com uma simples titulação ácido-base, determina-se os parâmetros E^0 , JH e JOH da equação de Nernst em uma única etapa e as alterações desses parâmetros com o tempo é praticamente desprezível, quando se usa um eletrodo de vidro de boa qualidade (Metrohm EA 109, Orion, tipo Ross, por exemplo). Além disso, esse mesmo procedimento de calibração pode ser feito em qualquer meio iônico,

bastando apenas mantê-lo constante. Já os tampões NBS só podem ser usados em baixa força iônica, visto que com o uso dos mesmos os valores de atividade hidrogeniônica necessitarão ser convertidos em concentração através do uso de valores de coeficientes de atividade. Esse procedimento implica também em um maior tempo de calibração. Para uma titulação de ampla faixa de pH, ou seja, envolvendo as regiões ácida e alcalina, serão necessários o uso de três tampões, um na região neutra (Fosfato pH = 6,825 a 25°C), um na região ácida (biftalato pH = 4,008 a 25°C) e um na região alcalina (Borato pH = 9,180 a 25°C). Isto envolve o tempo necessário para a estabilização de cada um deles e as várias mudanças de eletrodos de uma solução para outra, o que poderá acarretar uma maior variação do potencial assimétrico¹².

Quanto aos resultados obtidos, examinando-se os valores de volumes de neutralização apresentados na tabela 2 e os correspondentes erros obtidos, verifica-se que os mesmos estão dentro daquilo que se obtém nesses tipos de titulações^{1,8}, notando-se que o erro obtido para o volume de neutralização total para o ácido cítrico é menor do que para cada um de seus grupos ácidos separadamente. Os valores de pK_1 e pK_2 , também mostrados nessa tabela, estão bem concordantes com os da literatura¹⁴, havendo apenas uma maior divergência para com o valor de pK_3 , que poderia ser atribuída à diferença de métodos empregados, uma vez que divergências desse tipo também ocorrem em outros trabalhos encontrados na literatura^{15,16}. Em relação à reprodutibilidade, a repetição da titulação por três vezes apresentou todos os valores concordantes entre si com uma precisão sempre melhor que 0,3%.

Trabalhos em andamento¹⁷ estão sendo realizados para verificar possíveis restrições referentes ao uso das funções lineares aqui apresentadas, relativamente aos valores das constantes de dissociação dos ácidos fracos e diferenças de pK que podem ser admitidos para a utilização desse método. Até o presente, esses estudos têm indicado que misturas incluindo ácidos com pK da ordem de 10 e ácidos com diferenças de pK de até uma unidade, em soluções de concentrações de cada espécie da mesma ordem das usadas neste trabalho, permitem a aplicação do método com bons resultados.

Concluindo, pretende-se que o presente trabalho tenha mostrado as potencialidades de utilização de métodos lineares em titulações de neutralização de sistemas complexos, fornecendo os principais elementos do método para que a sua escolha e aplicação seja feita da maneira mais adequada possível. Pode-se acrescentar também que o método apresenta facilidade de aprimoramentos com o uso da moderna automação, onde o emprego de microprocessadores e microcomputadores podem permitir o desenvolvimento de instrumentos para se fazer a titulação completamente automatizada¹⁸.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) a ajuda financeira rece-

bida, e aos Srs. Jorge Cesar Mansini e Carlos Alberto Cardoso Furtado pela colaboração dada na obtenção dos dados experimentais.

Referências Bibliográficas

- ¹ Arena G.; Rizzarelli, E.; Sammartano, S.; Rigano, C. *Talanta* (1979) 26, 1.
- ² Boss, M. *Anal. Chim. Acta* (1977) 90, 61.
- ³ Seymour, M. D.; Clayton, J. W.; Fernando, Q. *Anal. Chem.* (1977) 49, 1429.
- ⁴ Ivaska, A.; Nagypal, I. *Talanta* (1980) 27, 721.
- ⁵ Barry, D.M.; Meites, L. *Anal. Chim. Acta* (1974) 68, 435.
- ⁶ Murtlow, D.; Meites, L. *Anal. Chim. Acta* (1977) 92, 285.
- ⁷ Anfalt, T.; Jagner, D. *Anal. Chim. Acta* (1971) 57, 165.
- ⁸ McCallum, C.; Midgley, D. *Anal. Chem.* (1976) 48, 1232.
- ⁹ Godinho, O. E.S.; Aleixo, L. M. *Anal. Biochem.* (1981) 112, 323.
- ¹⁰ Godinho, O. E. S., Aleixo, L. M.; Alves, J. P. H. *Anal. Biochem.* (1982) 123, 244.
- ¹¹ Godinho, O. E. S., Aleixo, L. M.; Alves, J. P. H. *An. Acad. brasil. Ciênc.* (1985) 57(3), 305.
- ¹² Pehrsson, L., Ingman, F.; Johansson, A. *Talanta* (1976) 23, 769.
- ¹³ Gran, G. *Analyst* (1952) 77, 661.
- ¹⁴ Martell, A.E.; Smith, R. M. *Critical Stability Constants*, New York-London, Plenum Press, 1977, vol. 3, p. 161.
- ¹⁵ Rayan, K. S.; Martell, A.E. *Inorg. Chem.* (1965) 4, 462.
- ¹⁶ Tate, S. S., Grzybowiski, A. K.; Datta, S. P. J. *Chem. Soc.* (1965), 3905.
- ¹⁷ Aleixo, L. M., da Costa, W.F.; Godinho, O. E. S., trabalhos em andamento.
- ¹⁸ dos Reis, B. F., Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Campinas, 1986.

ARTIGO

ESTUDO CINÉTICO DA REAÇÃO DA CICLOPENTANONA COM HIDRÓXIDO DE SÓDIO EM SOLUÇÃO AQUOSA POR INTERFEROMETRIA

José Schifino e Marcelo H. Gehlen

*Departamento de Físico-Química – Instituto de Química – UFRGS
Av. Bento Gonçalves, 9500 – 91500 – Porto Alegre – (RS)*

Recebido em 13/10/86

ABSTRACT

The rate constant for the reaction of cyclopentanone and sodium hydroxide in aqueous solution was determined by an interferometric technique. The method, based on refractive indexes changes has proved to be kinetically reliable. The resulting second order rate constant $(9,7 \pm 0,2) \times 10^{-3} \text{ l.mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ at 30°C compares well with the value given in the literature.

INTRODUÇÃO TEÓRICA

A técnica interferométrica pode ser aplicada no estudo cinético de reações em solução com a vantagem de permitir o uso de soluções diluídas cujo comportamento pode ser comparado ao de uma solução ideal. Devido a capacidade que os interferômetros óticos apresentam de permitir determinar com grande precisão índices de refração de gases e líquidos, os mesmos tem sido utilizados como ferramenta

analítica. A interferometria tem sido utilizada na análise de misturas gasosas¹, na determinação da concentração de solutos^{2,3} e na medida de velocidades de reação⁴. Variações mínimas no índice de refração podem ser detectadas pelo interferômetro fazendo com que a cinética possa ser acompanhada com facilidade.

O objetivo do presente trabalho é demonstrar a aplicabilidade da técnica interferométrica em estudos cinéticos de reações em solução. Embora conhecida há bastante tempo, a técnica interferométrica é pouco utilizada em determinações cinéticas devido, em alguns casos, à dificuldade de interpretação dos resultados.

EXPERIMENTAL

A reação ciclo – $\text{C}_5\text{H}_8\text{O} + \text{OH}^- \rightarrow \text{C}_4\text{H}_7\text{COO}^-$ foi estudada em solução aquosa empregando a técnica interferométrica. O interferômetro Jena – LI3 foi utilizado nas determinações. Células com percurso ótico de 40 mm foram