

titânio não devem ser utilizados por apresentarem baixa recuperação do nitrogênio total em relação às demais espécies pesquisadas.

— Embora tenha proporcionado teores de nitrogênio um pouco mais altos que o vanádio e o titânio, a liga de Raney também não é aconselhável porque este catalisador provoca uma forte turvação e/ou coloração no digerido final. Isto pode ser irrelevante quando a determinação do nitrogênio total se processa através da destilação da amônia mas, é problemática quando se pretende fazer essa mesma determinação através de métodos colorimétricos.

Quanto ao cobre, mercúrio e selênio, os resultados obtidos não apresentaram diferenças significativas. Entretanto, considerando-se a toxicidade e o custo, propõe-se o cobre como catalisador da digestão sulfúrica e a tabela 5 apresenta o método proposto por este trabalho e o proposto pela metodologia oficial da AOAC; nota-se que houve uma redução significativa na quantidade da amostra utilizada e, conseqüentemente, nas quantidades de ácido, sulfato e catalisador.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o auxílio financeiro concedido pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP (Proc. nº 84/0563-0).

BIBLIOGRAFIA

- 1 United States Department of Agriculture-USDA. Chemistry laboratory guidebook, Washington (1971), 31.
- 2 Horwitz, W.; "Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemistry"; 14ª ed. AOAC, Washington (1984), 14-16.
- 3 Hanson, N.W.; "Official, standardised and recommended methods of analysis"; 2ª ed., Society for Analytical Chemistry, London (1973), 156.
- 4 Lara, A.B.W.H.; Nazario, G.; Almeida, M.E.W.; Pregno-latto, W.; "Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz"; V. 1. Métodos químicos e físicos de análises. 2ª ed., Instituto Adolfo Lutz, São Paulo (1976), 38.
- 5 Riera, A.; "The methods of foliar diagnosis as applied to sugar cane"; Part II; "The chemical analysis of sugar cane leaf samples"; University of Puerto Rico, Rio Piedras (1955), 23.
- 6 "Comite inter-institut's d'etude des techniques analytiques du diagnostic foliare. Oleagineux"; Paris (1969) 24, 497.
- 7 Rocha, J.C.; Graner, C.A.F.; Magnani, R.; Ionashiro, M.; Ribeiro, C.A., *Eclética Química*; São Paulo (1986/87), v. 11/12 (Parte II aceito para publicação).
- 8 Rocha, J.C.; Graner, C.A.F.; Magnani, R.; Ionashiro, M.; Ribeiro, C.A.; "Eclética Química", São Paulo (1986/87), v. 11/12 (Parte I aceito para publicação).
- 9 Gomes, F.P.; "Curso de estatística experimental"; 10ª ed., Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba (1982).

ARTIGO

EQUILÍBRIOS ÁCIDO-BASE, II, SIMULAÇÃO DA CURVA DE TITULAÇÃO DE UMA MISTURA DE ÁCIDOS FRACOS POR UMA BASE FORTE*

Daniel Rodrigues de Moura

Departamento de Química – ICEx – UFMG;
C. Postal 702 – 31.270 – Belo Horizonte (MG).

Recebido em 17/02/88
Cópia revisada em 12/05/88

ABSTRACT

Acid-base equilibria. II. Simulation of the titration curve of a mixture of weak acids with a strong base.

A process has been developed to simulate the titration curve, with a strong base, of an aqueous solution containing a mixture of weak acids. No approximation becomes necessary and even with complex mixtures (several constituents, different number of dissociated protons and dissociation constants) only linear equations are utilized in the calculations.

RESUMO

Desenvolveu-se um processo para a simulação da curva de titulação, por base forte e em meio aquoso, de uma solução que contém uma mistura de ácidos fracos. Não se propõe nenhuma aproximação e, por mais complexa que seja a mistura (quantidade de constituintes, número de prótons dissociáveis e valores relativos das constantes de dissociação), utilizam-se unicamente, nos cálculos, equações do 1º grau.

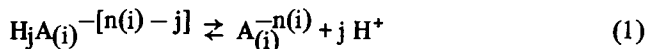
* Apresentado, em parte, no IV ENQA, IQ/USP, São Paulo, SP, 08-11/09/87.

I – INTRODUÇÃO

Em trabalho anterior¹ mostramos a possibilidade de se simular a curva de titulação de um ácido fraco, mono ou poliprótico, por uma base forte, sem se fazer nenhuma aproximação e sem necessariamente utilizar-se de um computador. Agora, o raciocínio utilizado naquela oportunidade é empregado para os casos em que se titula uma mistura de K ácidos fracos, sendo $K \geq 1$.

II – PROPOSIÇÃO

Imagine uma solução formada pela mistura de K soluções aquosas de ácidos fracos. Denomine cada ácido de $H_{n(i)} A(i)$, onde $n(i)$ é o número de prótons dissociáveis. Por hipótese, $H_{n(i)} A(i)$ não possui carga nem é capaz de reagir com H^+ . Na constituição da mistura cada ácido contribui com o volume $V(i)$ de sua solução à concentração molar $C(i)$. No seio da solução obtida todos os equilíbrios ácido-base de cada constituinte da mistura podem ser representados pela equação genérica:



com a constante de equilíbrio definida como:

$$a(j, i) = \frac{[H_j A(i)^{-[n(i) - j]}]}{[A(i)^{-n(i)}] [H^+]^j} \quad (2)$$

No conjunto de suposições deve-se levar em conta que:

- j varia de 1 até $n(i)$;
- i varia de 1 até K, significa o número de ordem do ácido na mistura; assim, por exemplo, se uma mistura de 5 ácidos ($K = 5$) o 2º deles for o $H_3 PO_4$, ter-se-á:

$$n(i) = n(2) = 3$$

$$A(i) = A(2) = PO_4;$$

- no meio ocorrem apenas reações ácido-base;
- a relação que existe entre a constante de equilíbrio usada e as constantes de dissociação foi mostrada anteriormente¹.

Suponha agora que se adicione sobre a mistura, volumes (VB) de solução aquosa (à concentração molar CB) de uma base forte (MOH) como o hidróxido de potássio, por exemplo. Se, durante a operação, a temperatura e a força iônica do meio forem mantidas constantes e, se forem conhecidas K, $n(i)$, $V(i)$, $C(i)$, CB, bem como o produto iônico da água (KW) e os valores de $a(j, i)$ no meio resultante da temperatura e força iônica imaginadas, propõe-se mostrar que se pode simular a curva de titulação:

$$X = f(VB)$$

$$[\text{onde } X = -\log [H^+] \therefore [H^+] = 10^{-X}] \quad (3)$$

sem se fazer nenhuma aproximação matemática e ou restrições quanto aos valores de K, $C(i)$ e $a(j, i)$, utilizando-se unicamente de equações lineares².

III – RELAÇÕES MATEMÁTICAS

Para cada volume (VB) de base forte (MOH) adicionado, tem-se:

III-1. Usando-se os balanços de massas:

$$[M^+] = \frac{CB VB}{\sum_{i=1}^K V(i) + VB} \quad (4)$$

e, utilizando-se a Eq. 1

$$\frac{C(1) V(1)}{\sum_{i=1}^K V(i) + VB} = [A(1)^{-n(1)}] + [HA(1)^{-[n(1) - 1]}] +$$

$$+ [H_2 A(1)^{-[n(1) - 2]}] + [H_3 A(1)^{-[n(1) - 3]}] + \dots +$$

$$+ [H_{n(1)} A(1)]$$

$$\frac{C(2) V(2)}{\sum_{i=1}^K V(i) + VB} = [A(2)^{-n(2)}] +$$

$$+ [HA(2)^{-[n(2) - 1]}] + [H_2 A(2)^{-[n(2) - 2]}] +$$

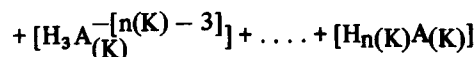
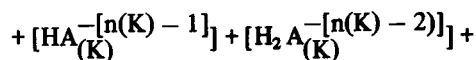
$$+ [H_3 A(2)^{-[n(2) - 3]}] + \dots + [H_{n(2)} A(2)]$$

$$\frac{C(3) V(3)}{\sum_{i=1}^K V(i) + VB} = [A(3)^{-n(3)}] + [HA(3)^{-[n(3) - 1]}] +$$

$$+ [H_2 A(3)^{-[n(3) - 2]}] + [H_3 A(3)^{-[n(3) - 3]}] + \dots +$$

$$+ [H_{n(3)} A(3)]$$

$$\frac{C(K) V(K)}{\sum_{i=1}^K V(i) + VB} = [A(K)^{-n(K)}] +$$



Utilizando-se a Eq. 2 ter-se-á, após colocar $\text{A}_{(i)}^{-n(i)}$ em evidência:

$$\frac{C(i) V(i)}{\sum_{i=1}^K V(i) + \text{VB}} = [\text{A}_{(i)}^{-n(i)}] S(i)$$

logo

$$[\text{A}_{(i)}^{-n(i)}] = \frac{C(i) V(i)}{(V + \text{VB}) S(i)} \quad (5)$$

onde:

$$S(i) = \sum_{j=0}^{n(i)} a(j, i) [\text{H}^+]^j, \text{ com } a(0, i) = 1 \quad (6)$$

$$V = \sum_{i=1}^K V(i) = V(1) + V(2) + V(3) + \dots + V(K) \quad (7)$$

III-2. Usando-se os balanços de cargas:

$$[\text{H}^+] - [\text{OH}^-] + [\text{M}^+] - n(1) [\text{A}_{(1)}^{-n(1)}] -$$

$$- (n(1) - 1) [\text{HA}_{(1)}^{-[n(1)-1]}] -$$

$$- (n(1) - 2) [\text{H}_2\text{A}_{(1)}^{-[n(1)-2]}] -$$

$$- (n(1) - 3) [\text{H}_3\text{A}_{(1)}^{-[n(1)-3]}] - \dots - [\text{H}_{n(1)}\text{A}_{(1)}^-] -$$

$$- n(2) [\text{A}_{(2)}^{-n(2)}] - (n(2) - 1) [\text{HA}_{(2)}^{-[n(2)-1]}] -$$

$$- (n(2) - 2) [\text{H}_2\text{A}_{(2)}^{-[n(2)-2]}] -$$

$$- (n(2) - 3) [\text{H}_3\text{A}_{(2)}^{-[n(2)-3]}] - \dots -$$

$$- [\text{H}_{n(2)}\text{A}_{(2)}^-] - \dots - n(K) [\text{A}_{(K)}^{-n(K)}] -$$

$$- (n(K) - 1) [\text{HA}_{(K)}^{-[n(K)-1]}] -$$

$$- (n(K) - 2) [\text{H}_2\text{A}_{(K)}^{-[n(K)-2]}] -$$

$$- (n(K) - 3) [\text{H}_3\text{A}_{(K)}^{-[n(K)-3]}] - \dots -$$

$$- [\text{H}_{n(K)}\text{A}_{(K)}^-] = 0$$

Usando-se a Eq. 2, ter-se-á:

$$\frac{[\text{H}^+]^2 - \text{KW}}{[\text{H}^+]} = \sum_{i=1}^K [\text{A}_{(i)}^{-n(i)}] U(i) - [\text{M}^+] \quad (8)$$

onde:

$$\text{KW} = [\text{H}^+] [\text{OH}^-]$$

$$U(i) = \sum_{j=0}^{n(i)} [n(i) - j] a(j, i) [\text{H}^+]^j, \text{ com } a(0, i) = 1 \quad (9)$$

Usando as Eq. 4 e 5 em 8:

$$\frac{[\text{H}^+]^2 - \text{KW}}{[\text{H}^+]} = \frac{\sum_{i=1}^K [C(i) V(i) U(i) / S(i)] - \text{CB VB}}{V + \text{VB}}$$

ou seja:

$$\frac{[\text{H}^+]^2 - \text{KW}}{[\text{H}^+]} = \frac{T - \text{CB VB}}{V + \text{VB}} \quad (10)$$

na qual

$$T = \sum_{i=1}^K C(i) V(i) U(i) / S(i) \quad (11)$$

Finalmente, rearranjando-se a Eq. 10, tem-se:

$$\text{VB} = \frac{[\text{H}^+] T - V ([\text{H}^+]^2 - \text{KW})}{([\text{H}^+]^2 - \text{KW}) + [\text{H}^+] \text{CB}} \quad (12)$$

Deve-se observar que o raciocínio desenvolvido também é válido para ácidos fortes do tipo HX (HX = HCl, HClO₄, ...), desde que se faça, nestes casos, n(i) = 1 e a(1, i) = 0.

IV - SIMULAÇÃO DA CURVA DE TITULAÇÃO

A curva $\chi = f(\text{VB})$ pode ser simulada através da seguinte seqüência:

IV-1. Defina a mistura a ser titulada, propondo o número

de constituintes (K), com os respectivos valores de $V(i)$, $C(i)$, $n(i)$ e $a(j, i)$. Fixe valores para KW e CB. Calcule V usando a Eq. 7.

IV-2. Proponha um valor para χ [$\chi \leq \log(CB/KW)$] e calcule os valores correspondentes de $[H^+]$, $S(i)$, $U(i)$, T e VB, usando as Eq. 3, 6, 9, 11 e 12, respectivamente. Despreze os valores negativos de VB.

IV-3. Refaça os cálculos indicados em IV-2 tantas vezes quantas julgar necessário.

IV-4. Procure o valor de χ que corresponda à $VB = 0$.

Tabela 1. K = 1; CB = 1; KW = 1E-14; C(1) = 1E-1; V(1) = 50; n(1) = 3; a(1, 1) = 1E10; a(2, 1) = 1E17; a(3, 1) = 1E21.

VB	χ
0,0000	2,5069
0,4042	3,0000
2,4985	4,0000
4,5940	5,0000
5,4054	6,0000
7,5000	7,0000
9,5946	8,0000
10,4060	9,0000
12,5025	10,0000
14,6100	11,0000
15,6066	12,0000
22,2167	13,0000

Tabela 2. K = 2; CB = 1; KW = 1E-14; C(1) = 1E-1; V(1) = 20; n(1) = 4; a(1, 1) = 1E6; a(2, 1) = 1E10; a(3, 1) = 1E13; a(4, 1) = 1E15; C(2) = 2E-1; V(2) = 10; n(2) = 2; a(1, 2) = 1E8; a(2, 2) = 1E11.

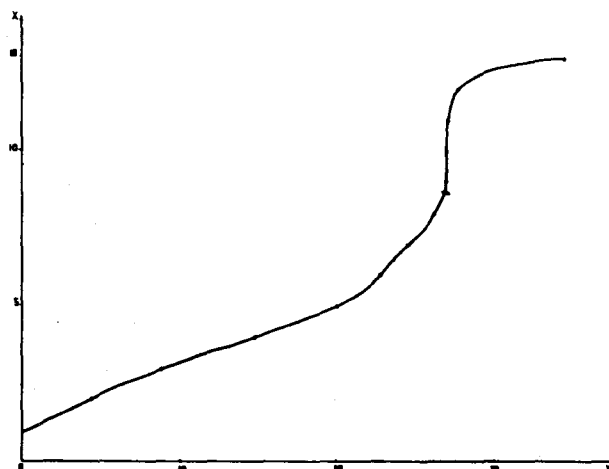
VB	χ
0,0000	1,6232
1,0168	2,0000
3,9663	3,0000
6,6844	4,0000
7,9785	5,0000
9,0028	6,0000
9,9995	7,0000
10,9802	8,0000
11,8166	9,0000
11,9842	10,0000
12,0400	11,0000
12,4240	12,0000
16,6666	13,0000

Nas Tabelas 1, 2 e 3 são mostrados alguns exemplos de utilização do método proposto. Nelas a unidade de volume em VB é a mesma que for proposta para $V(i)$. Os dados da Tabela 3 foram usados na construção do gráfico $\chi = f(VB)$, mostrado na Figura 1.

Tabela 3. K = 4; CB = 1; KW = 1E-14; C(1) = 1E-1; V(1) = 10; n(1) = 3; a(1, 1) = 1E8; a(2, 1) = 1E12; a(3, 1) = 1E14; C(2) = 2E-1; V(2) = 10; n(2) = 2; a(1, 2) = 1E5; a(2, 2) = 1E9; C(3) = 3E-1; V(3) = 10; n(3) = 4; a(1, 3) = 1E7; a(2, 3) = 1E12; a(3, 3) = 1E16; a(4, 3) = 1E19; C(4) = 4E-1; V(4) = 10; n(4) = 2; a(1, 4) = 1E3; a(2, 4) = 1E4.

VB	χ
0,0000	1,1804
4,3616	2,0000
8,8244	3,0000
14,7660	4,0000
20,0314	5,0000
22,8057	6,0000
24,5473	7,0000
26,2247	8,0000
26,8798	9,0000
26,9938	10,0000
27,0658	11,0000
27,6766	12,0000
34,4444	13,0000

Figura 1
 $\chi = f(VB)$
(Dados da Tabela 3)



V – CONCLUSÃO

Nas condições de proposição do problema, o método permite que seja simulada a curva de titulação de uma solução que contenha uma mistura de ácidos fracos. Não se faz nenhuma aproximação, por mais complexa que seja a mistura (número de componentes, quantidade de prótons dissociáveis e, valores relativos das constantes de dissociação). É interessante notar que são empregados unicamente equações do 1º grau, o que torna os cálculos muito simples.

Embora os cálculos possam ser feitos utilizando-se de uma calculadora de bolso, pode-se economizar tempo, sobretudo nos casos de misturas complexas, empregando-se um micro-computador. Um programa, em BASIC, foi

usado e encontra-se à disposição dos possíveis interessados.

AGRADECIMENTO

O autor agradece ao Prof. Eucler Bento Paniago – DQ-ICEx-UFMG e ao Prof. Oswaldo do Espírito Santo Godinho – IQ – UNICAMP – pela gentileza da leitura, sugestões e correções neste trabalho.

BIBLIOGRAFIA

- 1 Moura, D.R. de; Campos Filho, F.F.; *Quím. Nova* (1988) 11, 182.
- 2 Willis, C.J.; *J. Chem. Ed.* (1981) 58, 659.

ARTIGO

“INTERFACEAMENTO DE UM MICROCOMPUTADOR NACIONAL A UM ESPECTRÔMETRO DE MASSAS QUADRUPOLAR”

Claudimir Lucio do Lago
Concetta Kascheres

*Instituto de Química – UNICAMP
C. Postal 6154; 13081 – Campinas (SP).*

Recebido em 17/02/88
Cópia revisada em 25/06/88

ABSTRACT

A Brazilian IBM PC compatible microcomputer was interfaced to a Finnigan 1015 S/L quadrupole mass spectrometer. Both hardware and software were developed for data acquisition and work-up.

RESUMO

Foi interfaceado um microcomputador nacional compatível com o IBM PC ao espectrômetro de massas quadrupolar Finnigan 1015 S/L. O trabalho envolveu o desenvolvimento de “hardware” e “software” para aquisição e tratamento dos dados.

INTRODUÇÃO

Em muitas partes do mundo, inclusive no Brasil, químicos têm frequentemente se deparado com o problema de possuir velhos instrumentos nas mãos, muitos dos quais estão acoplados a computadores obsoletos. Muitas vezes não há manutenção para estes computadores e nem sem-

pre é possível obter recursos financeiros para adquirir sistemas.

Esta era a situação de nosso velho, mas utilizável, espectrômetro de massas quadrupolar Finnigan 1015 S/L. O seu desempenho foi reduzido em grande parte, devido a problemas constantes na unidade de aquisição e processamento de dados que foram importados. Considerando que o preço dos microcomputadores tem se tornado bastante acessível, decidimos desenvolver um sistema de dados baseado em um microcomputador compatível com o IBM PC^a. Além de resolver o problema imediato em si, este projeto visou o desenvolvimento de “know-how” para oferecer a médio prazo alternativas à compra de pacotes de sistemas de dados importados, que incluem “hardware” e “software”, que são verdadeiras caixas pretas para o usuário. Aliás, só este fator educativo já justificaria o investimento de tempo e recursos.

Apresentamos aqui parte dos resultados já obtidos bem como as diretrizes para dimensionamento e solução de problemas semelhantes.

^a Este projeto fez parte do Primeiro Plano Nacional de Espectrometria de Massas adotado pela RENEM (Rede Nacional de Espectrometria de Massas) um sub programa da PRONAQ/CNPq.