



UNIVERSIDADE EDUARDO MONDLANE

FACULDADE DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

TRABALHO DE LICENCIATURA

**AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA TÉRMICA DE
SURFACTANTES À BASE DE SAIS DE ÁCIDOS
AMINO BENZÓICOS**



Autor: Ivo Eduardo Estêvão Dava

Maputo, Setembro de 2014



UNIVERSIDADE EDUARDO MONDLANE

FACULDADE DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

TRABALHO DE LICENCIATURA

**AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA TÉRMICA DE
SURFACTANTES À BASE DE SAIS DE ÁCIDOS
AMINOBENZÓICOS**

Autor: Ivo Eduardo Estêvão Dava

Supervisor: Prof. Doutor Pedro Horácio Massinga Júnior

Co-supervisor: dr. Hercílio Zimila

Maputo, Setembro de 2014

DEDICATÓRIA

À minha querida família...

Aos meus pais, Estêvão Américo Dava e Cacilda José Changule.

Aos meus irmãos Celeste Estêvão Dava, José Estêvão Dava, Maria Estêvão Dava e Nércia

Estêvão Dava.

AGRADECIMENTOS

A Deus todo-poderoso criador do céu e da terra pela vida, saúde e protecção em cada dia, minuto e segundo da minha vida. Pela inspiração e força de vontade proporcionada a cada dia da minha formação académica.

Ao meu supervisor Prof. Doutor Pedro Horácio Massinga Júnior pela compreensão, consideração, facilidade de contacto, paciência e dedicação por si dispensada, mas sobretudo pelos ensinamentos por ele fornecidos durante a realização do trabalho.

Ao meu co-supervisor dr. Hercílio Zimila pela paciência e respeito, mas sobretudo pela grandiosa ajuda por ele dispensada em jeito de opiniões e ideias construtivas para um bom encaminhamento do trabalho.

Ao dr. Hermínio Francisco Muiambo e ao Eng^o. Afonso Macheça pela realização das análises de termogravimetria.

À dra. Amélia Furvela, em particular e aos funcionários do Departamento de Química, em geral, pela disponibilização do laboratório e dos equipamentos usados na realização da parte experimental do trabalho.

A todo o corpo docente do Departamento de Química da Universidade Eduardo Mondlane, pelo trabalho incrível de formação que tem realizado.

A todos os colegas e companheiros do curso de Química, pelas longas e divertidas jornadas de estudos e de aquisição de conhecimento, que juntos passamos. Aos colegas que me apoiaram em alguns aspectos durante a realização do trabalho e pelas valiosas opiniões e sugestões.

Aos meus familiares, vizinhos e amigos pelo voto de confiança durante todo o percurso de realização do curso.

E a todos aqueles que directa ou indirectamente me apoiaram e me acompanharam nesse percurso de formação e elaboração deste trabalho.

O meu muito obrigado!

Educação não é o que se guarda na memória,
ou mesmo o quanto se sabe.

É ser capaz de distinguir entre o que se sabe
e o que não se sabe.

É saber aonde ir para encontrar o que se precisa saber;

É, enfim, saber como usar a informação obtida.

William Feather

DECLARAÇÃO DE HONRA

Declaro por minha honra que este Trabalho de Licenciatura é da minha autoria e foi elaborado com base na bibliografia a que se faz referência ao longo deste relatório.

O Autor

(Ivo Eduardo Estêvão Dava)

RESUMO

A grande propagação da nanotecnologia nos tempos actuais requer estudos cada vez mais específicos para entender a evolução dos materiais nanotecnológicos. A obtenção de boas propriedades em nanocompósitos polímero/argila faz com que estudos mais aprofundados sejam realizados sobre a estabilidade térmica dos surfactantes nas temperaturas de processamento destes materiais.

Bentonites modificadas organicamente com sais quaternários de amónio têm enorme potencial industrial. As bentonites organofilizadas encontram mais alta aplicação tecnológica e económica na indústria de artigos plásticos, onde são empregues como aditivos para reforço mecânico e térmico.

Neste trabalho, quatro ácidos aminobenzóicos foram convertidos em sais primários de amónio e posteriormente a estabilidade térmica desses quatro sais primários de amónio, tais como sais de ácidos 3,4-diaminobenzóico, 4-amino-2-hidroxibenzóico, 3,5-diaminobenzóico e 5-amino-2-hidroxibenzóico foi avaliada, visando a sua posterior intercalação em argilas bentoníticas, com o propósito de torná-las organofílicas para uso em nanocompósitos poliméricos.

Os sais foram caracterizados termicamente por termogravimetria sob ar. Os resultados indicaram que os sais de ácidos 3,5-diaminobenzóico, 4-amino-2-hidroxibenzóico e 5-amino-2-hidroxibenzóico se degradaram em temperaturas aproximadamente similares (153 °C, 153 °C e 164 °C respectivamente) e o sal do ácido 3,4-diaminobenzóico se degradou a temperatura superior, aproximadamente 216 °C. Além disso, este estudo sugere que o sal do ácido 3,4-diaminobenzóico provavelmente terá sucesso na utilização como surfactante para o uso em nanocompósitos.

ÍNDICE DE CONTEÚDOS

DEDICATÓRIA	i
AGRADECIMENTOS	ii
DECLARAÇÃO DE HONRA.....	v
RESUMO	vi
CAPITULO I. INTRODUÇÃO	1
1.1. OBJECTIVOS.....	2
1.1.1. Objectivo geral.....	2
1.1.2. Objectivos específicos	2
1.2. JUSTIFICATIVA DA ESCOLHA DO TEMA	3
1.3. PERGUNTAS DE PESQUISA.....	3
CAPITULO II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1. SAIS DE (ARIL OU ALQUIL) AMÓNIO.....	4
2.2. MÉTODO USADO PARA A CONVERSÃO DOS ÁCIDOS AMINOBENZÓICOS EM SEUS SAIS.....	5
2.2.1. MÉTODO POTENCIOMÉTRICO.....	5
2.2.1.1. ELÉCTRODOS DE REFERÊNCIA	5
a) Eléctrodos de referência de calomelanos.....	6
b) Eléctrodos de referência de prata/cloreto de prata.....	7
2.2.1.2. ELÉCTRODOS INDICADORES	7
i) Eléctrodos indicadores metálicos	8
ii) Eléctrodos indicadores de membrana	8
2.2.2. TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA.....	8
2.2.2.1. IDENTIFICAÇÃO DO PONTO FINAL DE TITULAÇÃO	10
2.3. ANÁLISE TÉRMICA.....	12

2.3.1.	ASPECTOS GERAIS	12
2.3.2.	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (ATG).....	13
2.3.2.1.	Histórico	13
2.3.2.2.	Aspectos gerais de termogravimetria	13
2.3.3.	Características dos constituintes descritos no equipamento de termogravimetria..	15
2.3.3.1.	Forno.....	15
2.3.3.2.	Programador de temperatura	17
2.3.3.3.	Termopar	17
2.3.3.4.	Balança	18
2.3.3.5.	Cadinhos	19
2.3.4.	Aplicações da TG.....	20
CAPITULO III. PARTE EXPERIMENTAL		21
3.1.	AMOSTRAS	21
3.2.	MATERIAIS E MÉTODOS	23
3.2.1.	Método potenciométrico (titulação potenciométrica).....	23
3.2.2.	Procedimentos do método potenciométrico (titulação potenciométrica).....	24
3.2.3.	Conversão dos ácidos aminobenzóicos em seus sais	24
3.2.4.	Procedimentos do método termogravimétrico	25
CAPITULO IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....		26
4.1.	APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS	26
4.1.1.	Titulação potenciométrica.....	26
4.1.1.1.	Titulação potenciométrica do ácido 3,5-diaminobenzóico.....	26
4.1.1.2.	Titulação potenciométrica do ácido 3,4-diaminobenzóico.....	27
4.1.1.3.	Titulação potenciométrica do ácido 5-amino-2-hidroxibenzóico.....	29
4.1.1.4.	Titulação potenciométrica do ácido 4-amino-2-hidroxibenzóico.....	30

4.1.2.	Análise Termogravimétrica (ATG).....	32
4.1.2.1.	ATG do sal de ácido 3,5-diaminobenzóico	32
a)	Sal de ácido 3,5-diaminobenzóico: $C_7H_{10}O_2N_2Cl_2$	33
i)	Primeiro evento térmico (intervalo de temperatura de 153 °C a 220 °C).....	33
ii)	Segundo evento térmico (intervalo de temperatura de 223 °C a 348 °C).....	33
iii)	Terceiro evento térmico (intervalo de temperaturas de 354 °C a 726 °).....	34
4.1.2.2.	ATG do sal de ácido 5-amino-2-hidroxibenzóico	34
4.1.2.3.	ATG do sal de ácido 4-amino-2-hidroxibenzóico	36
4.1.2.4.	ATG do sal de ácido 3,4-diaminobenzóico	37
4.2.	DISCUSSÃO E INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS	38
4.2.1.	Titulação potenciométrica.....	38
4.2.2.	Estabilidade térmica em análise termogravimétrica	38
4.2.2.1.	Diferenças entre a amostra 1 modificada e a amostra 4 modificada	38
4.2.2.2.	Diferenças entre a amostra 2 modificada e a amostra 3 modificada	39
CAPITULO V. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES.....		41
5.1.	CONCLUSÕES.....	41
5.2.	RECOMENDAÇÕES	42
6.	BIBLIOGRAFIA.....	43
ANEXOS		46

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Limite de temperatura dos materiais da resistência dos fornos	16
Tabela 2: Materiais e reagentes necessários	23
Tabela 3: Resultados da amostra 1 modificada obtidos experimentalmente comparados com os calculados.....	34
Tabela 4: Variação dos valores de pH de acordo com o aumento de NaOH na titulação do ácido 3,5-diaminobenzóico.....	47
Tabela 5: Variação dos valores de pH de acordo com o aumento do volume de NaOH na titulação do ácido 3,4-diaminobenzóico.	49
Tabela 6: Variação dos valores de pH de acordo com o aumento do volume de NaOH na titulação do ácido 5-amino-2-hidroxibenzóico.	51
Tabela 7: Variação dos valores de pH de acordo com o aumento do volume de NaOH na titulação do ácido 4-amino-2-hidroxibenzóico.	53
Tabela 8: Resultados da amostra 2 modificada obtidos experimentalmente comparados com os calculados.....	56
Tabela 9: Resultados da amostra 3 modificada obtidos experimentalmente comparados com os calculados.....	57
Tabela 10: Resultados da amostra 4 modificada obtidos experimentalmente comparados com os calculados.....	58

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura geral dos compostos quaternários de amônio.	4
Figura 2: Diagrama de um eléctrodo de calomelanos saturado.	6
Figura 3: Esquema de um eléctrodo de prata/cloreto de prata.	7
Figura 4: Equipamento usado para uma titulação potenciométrica.	9
Figura 5: Curva de uma titulação potenciométrica.	10
Figura 6: Curva da primeira derivada.	11
Figura 7: Gráfico da segunda derivada.	11
Figura 8: Desenho esquemático de um equipamento de termogravimetria.	14
Figura 9: Desenho esquemático da termobalança.	15
Tabela 1: Limite de temperatura dos materiais da resistência dos fornos.	16
Figura 10: Esquema ilustrativo do posicionamento do forno em relação à balança.	16
Figura 11: Esquema ilustrativo da disposição dos termopares.	17
Figura 12: Esquema da balança de Cahn.	18
Figura 13: Esquema de cadinhos utilizados na TG.	19
Figura 14: Estruturas dos ácidos aminobenzóicos: a) Ácido 3,4-diaminobenzóico, b) Ácido 4-amino-2-hidroxibenzóico, c) Ácido 3,5-diaminobenzóico e d) Ácido 5-amino-2-hidroxibenzóico.	21
Figura 15: Estruturas dos sais de ácidos aminobenzóicos: 1) Sal de ácido 3,4-diaminobenzóico, 2) Sal de ácido 4-amino-2-hidroxibenzóico, 3) Sal de ácido 3,5-diaminobenzóico e 4) Sal de ácido 5-amino-2-hidroxibenzóico.	22
Figura 16: Curva de titulação do ácido 3,5-diaminobenzóico.	26
Figura 17: Gráfico que expressa a curva da 1ª derivada do ácido 3,5-diaminobenzóico.	26
Figura 18: Estrutura do ácido 3,5-diaminobenzóico em meio fortemente ácido.	27
Figura 19: Curva de titulação do ácido 3,4-diaminobenzóico.	27

Figura 20: Gráfico que expressa a curva da 1 ^a derivada do ácido 3,4-diaminobenzóico.	28
Figura 21: Estrutura do ácido 3,4-diaminobenzóico em meio fortemente ácido.	28
Figura 22: Curva de titulação do ácido 5-amino-2-hidroxibenzóico.	29
Figura 23: Gráfico que expressa a curva da 1 ^a derivada do ácido 5-amino-2-hidroxibenzóico. ..	29
Figura 24: Estrutura do ácido 5-amino-2-hidroxibenzóico em meio fortemente ácido.	30
Figura 25: Curva de titulação do ácido 4-amino-2-hidroxibenzóico.	30
Figura 26: Gráfico que expressa a curva da 1 ^a derivada do ácido 4-amino-2-hidroxibenzóico. ..	31
Figura 27: Estrutura de ácido 4-amino-2-hidroxibenzóico em meio fortemente ácido.	31
Figura 28: Termograma da amostra 1 modificada (sal de ácido 3,5-diaminobenzóico).	32
Figura 29: Termograma da amostra 2 modificada (sal de ácido 5-amino-2-hidroxibenzóico). ...	35
Figura 30: Termograma da amostra 3 modificada (sal de ácido 4-amino-2-hidroxibenzóico). ...	36
Figura 31: Termograma da amostra 4 modificada (sal de ácido 3,4-diaminobenzóico).	37
Figura 32: Gráfico que expressa a curva da 2 ^a derivada do ácido 3,5-diaminobenzóico.	48
Figura 33: Gráfico que expressa a curva da 2 ^a derivada do ácido 3,4-diaminobenzóico.	50
Figura 34: Gráfico que expressa a curva da 2 ^a derivada do ácido 5-amino-2-hidroxibenzóico. ..	52
Figura 35: Gráfico que expressa a curva da 2 ^a derivada do ácido 4-amino-2-hidroxibenzóico. ..	54

CAPITULO I. INTRODUÇÃO

Sais quaternários de amónio (quats), compostos quaternários de amónio são produtos de reacção de substituição nucleofílica de um haleto de alquil com uma amina terciária (Morrison & Boyd, 1992; Silva, 2012). Possuem quatro átomos de carbono de radicais alquil ou aril ligados directamente a um átomo de nitrogénio através de ligações covalentes e um anião ligado ao catião amónio por ligação iónica (electrostática) (Silva, 2012).

O catião amónio é resultado da formação de uma carga positiva no átomo de nitrogénio. Esta carga mantém-se no composto quaternário de amónio independentemente do pH, o que diferencia estas substâncias dos compostos anfóteros (Andrade & Macedo, 1996).

Quats são de uma classe economicamente vantajosa de compostos industriais. Possuem propriedades de superfície activas, actividade anti-microbiana e bioactividade (Stojanovic *et al.*, 2011). Desde os anos 20 do século XX, quats são os principais compostos utilizados para a transformação de argilas esmectíticas em organofílicas (Silva & Ferreira, 2008).

As argilas organofílicas são compatíveis com matrizes poliméricas e são obtidas através da reacção de troca iónica de catiões presentes na superfície e no espaço interlamelar dos argilominerais por catiões surfactantes do tipo arilamónio ou alquilamónio primário, secundário, terciário ou quaternário (Barbosa *et al.*, 2006 e 2007).

A troca catiónica deve considerar a necessidade da escolha adequada do trio polímero/argila/surfactante de modo que se obtenha a compatibilidade necessária para uma boa dispersão. Também é preciso estar atento à estabilidade térmica do surfactante nas temperaturas de processamento dos polímeros. A decomposição de alguns sais pode começar a ser significativa a temperatura da ordem de 180 °C (Barbosa *et al.*, 2010).

Catiões surfactantes de ácidos aminobenzóicos chegam a ter preços 20 vezes mais elevados que os seus ácidos (Anexo 3). O presente estudo investiga a conversão de ácidos aminobenzóicos nos seus sais primários (como catiões surfactantes), visando minimizar os custos de aquisição desses catiões no mercado. Posteriormente, a estabilidade térmica dos sais primários de amónio obtidos (sais de arilamónio primários) é investigada.

1.1.OBJECTIVOS

1.1.1. Objectivo geral:

- Estudar a resistência térmica de surfactantes à base de sais de ácidos aminobenzóicos.

1.1.2. Objectivos específicos:

- Sintetizar sais de amónio primários de ácidos aminobenzóicos.
- Determinar a sua estabilidade térmica por termogravimetria.

1.2.JUSTIFICATIVA DA ESCOLHA DO TEMA

Os sais de alquilamônio têm sido usados como agentes de compatibilização. Entretanto estudos de degradação verificaram que a decomposição de alguns sais pode começar a ser significativa a temperatura da ordem de 180 °C. Como a maioria dos termoplásticos nos quais a argila organofílica deverá ser incorporada é processada, no mínimo, por volta dessa temperatura, a estabilidade térmica do sal presente na argila limita a temperatura de processamento, bem como a temperatura de aplicação desses materiais (Barbosa *et al.*, 2010).

Perante esta situação, foi preparado este estudo onde se investiga a conversão dos ácidos 3,4-diaminobenzóico, 4-amino-2-hidroxibenzóico, 3,5-diaminobenzóico e 5-amino-2-hidroxibenzóico em sais de arilamônio primários. Posteriormente, este estudo investiga se esta conversão irá produzir agentes de compatibilização arilamônio com temperatura de degradação acima das comuns para alquilamônio.

1.3.PERGUNTAS DE PESQUISA

Pode-se ou não conseguir-se converter os ácidos aminobenzóicos em sais de arilamônio?

Será possível preparar agentes de compatibilização arilamônio com temperatura de degradação acima das comuns para alquilamônio?

CAPITULO II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1.SAIS DE (ARIL OU ALQUIL) AMÓNIO

Os compostos orgânicos mais utilizados na preparação de argilas organofílicas são os sais quaternários de amónio de cadeias longas (Paiva *et al.*, 2008a). Eles são sintetizados por alquilação completa de amoníaco ou aminas (Paiva *et al.*, 2008b).

Os sais de amónio quaternário representam o estágio final na alquilação do nitrogénio (Figura 1). Tem a fórmula $R_4N^+ X^-$, onde quatro grupos orgânicos R encontram-se ligados covalentemente ao átomo de nitrogénio, sendo a carga positiva deste átomo neutralizada por qualquer ião negativo (X^- usualmente cloreto ou brometo) (Morrison & Boyd, 1992). Compostos quaternários de amónio são biodegradáveis, com propriedades de tensoactivos ou surfactantes (Diaz, 1994).

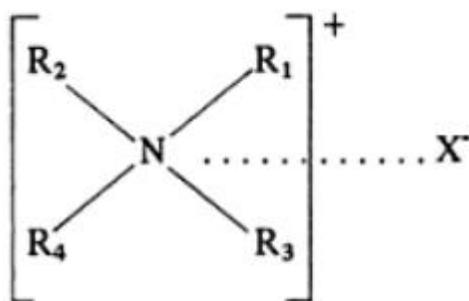


Figura 1: Estrutura geral dos compostos quaternários de amónio (fonte: Gava, 1984).

Os métodos de preparação de sais quaternários de amónio são muitos e variados dependendo da estrutura do composto final. A reacção mais utilizada industrialmente é entre aminas e agentes alquilizantes (Diaz, 1994).

2.2.MÉTODO USADO PARA A CONVERSÃO DOS ÁCIDOS AMINOBENZÓICOS EM SEUS SAIS

2.2.1. MÉTODO POTENCIOMÉTRICO

O método potenciométrico de análise baseia-se na medida do potencial de células electroquímicas, sem o consumo apreciável de corrente. Há cerca de um século, as técnicas potenciométricas têm sido utilizadas para localizar o ponto final em titulações. Em métodos mais recentes, as concentrações de espécies iónicas são medidas directamente a partir do potencial de eléctrodos de membranas selectivas a iões. Esses eléctrodos são relativamente livres de interferência e representam uma forma rápida, conveniente e não destrutiva de se determinar quantitativamente inúmeros catiões e aniões importantes (Skoog *et al.*, 1998, 2001, 2006).

O equipamento empregado nos métodos potenciométricos é simples e barato e inclui um eléctrodo de referência, um eléctrodo indicador e um dispositivo de medida do potencial.

2.2.1.1.ELÉCTRODOS DE REFERÊNCIA

São eléctrodos cujo potencial não varia durante as medidas de potencial, ou seja, eles apresentam um potencial constante e completamente insensível à composição da solução em estudo (Silva, 2008). Em outras palavras, os eléctrodos de referência devem basicamente:

- Ser reversíveis e obedecer à equação de Nernst;
- Exibir um potencial constante com o tempo.

Define-se internacionalmente como eléctrodo de referência fundamental o eléctrodo padrão de hidrogénio (EPH). Entretanto, em virtude das dificuldades práticas no uso do EPH, utilizam-se eléctrodos de referência secundários. Estes eléctrodos são mais práticos e portanto, de uso mais corrente.

Dois tipos de eléctrodos de referência secundários são mais comumente utilizados: o eléctrodo de calomelanos saturado e o eléctrodo de prata-cloreto de prata (Silva, 2008).

a) Eléctrodos de referência de calomelanos

Um eléctrodo de calomelanos pode ser representado esquematicamente como



Em que x representa a concentração de cloreto de potássio na solução, em mol.L^{-1} . As concentrações de cloreto de potássio, comumente empregadas em eléctrodos de referência de calomelanos, são $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ e saturado (cerca de $4,6 \text{ mol.L}^{-1}$). O eléctrodo de calomelanos saturado (ECS) é o mais amplamente utilizado porque pode ser facilmente preparado (Figura 2). A sua principal desvantagem é que ele é mais dependente da temperatura que os eléctrodos que empregam soluções $0,1$ e $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$. Essa desvantagem é importante apenas naquelas raras circunstâncias nas quais variações substanciais de temperatura ocorrem durante as medidas (Skoog *et al.*, 2006).

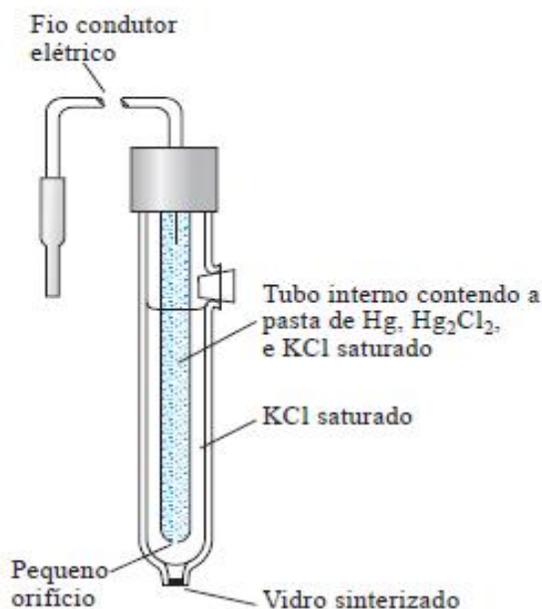


Figura 2: Diagrama de um eléctrodo de calomelanos saturado (fonte: Skoog *et al.*, 2006).

b) Eléctrodos de referência de prata/cloreto de prata

Um sistema análogo ao utilizado em um eléctrodo de calomelanos saturado emprega um eléctrodo de prata imerso em uma solução saturada com ambos, cloreto de potássio e cloreto de prata.

Ag AgCl (saturado), KCl (saturado)

O potencial desse eléctrodo é 0,199 V a 25 °C. Um eléctrodo desse tipo, simples e facilmente construído, é mostrado na Figura 3 (Skoog *et al.*, 2006).

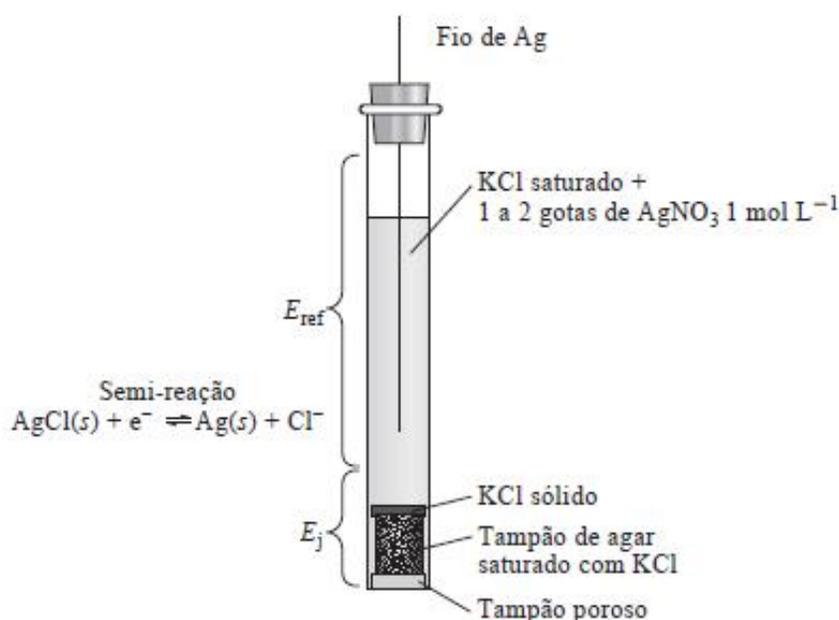


Figura 3: Esquema de um eléctrodo de prata/cloreto de prata (fonte: Skoog *et al.*, 2006).

2.2.1.2. ELÉCTRODOS INDICADORES

Um eléctrodo indicador ideal responde de forma rápida e reprodutível a variações na concentração de um anólito (ou grupo de anólitos iónicos). Embora nenhum eléctrodo indicador seja absolutamente específico na sua resposta, alguns disponíveis nos dias actuais são extraordinariamente selectivos. Os eléctrodos indicadores são de três tipos: metálicos, de membrana e baseados em transístores de efeito de campo selectivos a iões (Skoog *et al.*, 2006).

i) Eléctrodos indicadores metálicos

É conveniente classificar os eléctrodos indicadores metálicos como eléctrodos do primeiro tipo, eléctrodos do segundo tipo, eléctrodos do terceiro tipo e eléctrodos redox inertes (Skoog *et al.*, 1998 e 2001).

ii) Eléctrodos indicadores de membrana

Uma ampla variedade de eléctrodos de membrana disponíveis comercialmente permite a determinação rápida e selectiva de numerosos catiões e aniões por medidas potenciométricas directas. Frequentemente, eléctrodos de membrana são chamados de eléctrodos de iões selectivos devido à alta selectividade da maioria desses dispositivos. Também refere-se a eles como eléctrodos pIão porque a sua saída é comumente registada como uma função p, como pH, pCa ou pNO₃ (Skoog *et al.*, 1998).

2.2.2. TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA

Na titulação potenciométrica, acompanha-se a variação do potencial do eléctrodo indicador (pH ou pX) em relação ao eléctrodo de referência em função do volume do titulante adicionado na solução (Silva, 2008).

As titulações potenciométricas fornecem dados que são mais confiáveis que aqueles gerados por titulações que empregam indicadores químicos e elas são particularmente úteis com soluções coloridas ou turvas e na detecção da presença de espécies insuspeitas (Skoog *et al.*, 2006).

O equipamento requerido para os métodos potenciométricos é simples e barato e inclui um eléctrodo indicador, um eléctrodo de referência e um dispositivo para medir os potenciais, ou seja, um potenciómetro, como mostra a Figura 4 (Silva, 2008).

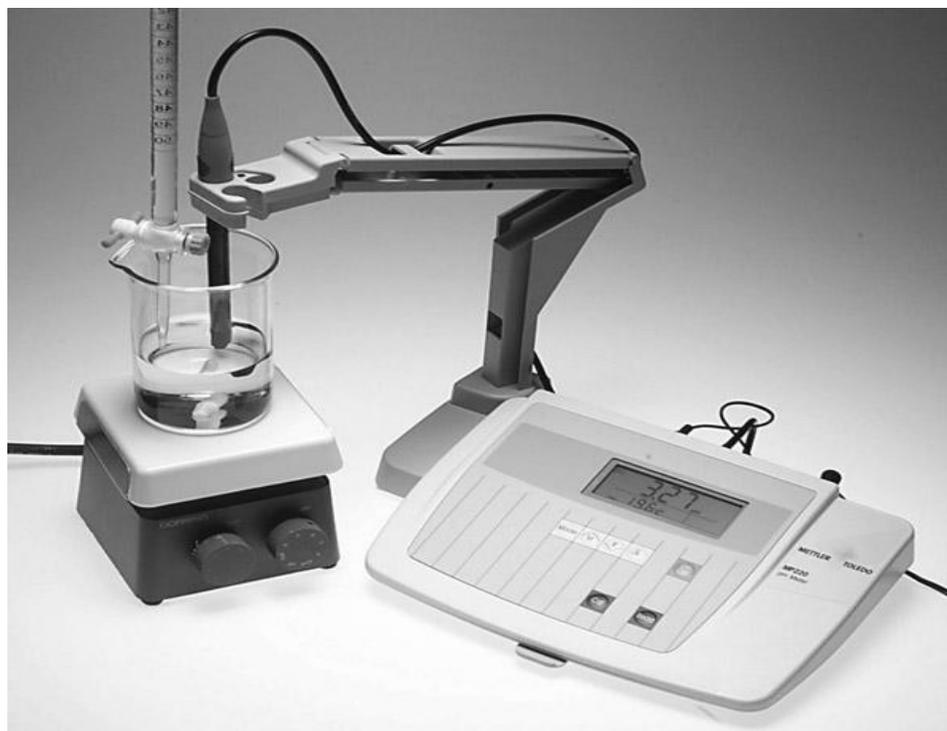


Figura 4: Equipamento usado para uma titulação potenciométrica (fonte: Skoog *et al.*, 2006).

As titulações potenciométricas geralmente oferecem um aumento na exactidão e na precisão quando comparada com os métodos potenciométricos directos. Mas também oferecem uma maior demanda de cálculos para que as medidas obtidas possam ser traduzidas na concentração da amostra que se quer analisar. Com o auxílio do computador, esse problema hoje em dia é facilmente contornado (CFETQ, 2006).

O crescimento na exactidão surge por algumas razões:

- Os potenciais medidos podem detectar as mudanças bruscas em concentração (actividade), que ocorrem no ponto de equivalência da titulação.
- A variação de potencial que ocorre no ponto de equivalência normalmente é muito maior que o factor de resposta do eléctrodo, ou seja, a sensibilidade do eléctrodo é mais do que satisfatória para medir essa variação, que é o que se deseja nesse caso (CFETQ, 2006).
- Possibilita a análise de amostras turvas ou coloridas, uma vez que não emprega o uso de indicadores e é uma técnica simples de baixo custo (Sousa, 2012).

As técnicas de titulação potenciométrica são largamente aplicadas e podem-se basear em vários tipos de reacção: neutralização ácido-base, precipitação, oxirredução e complexação. Como nos

métodos clássicos, essas reacções têm que ser relativamente rápidas e completas. Do mesmo modo, as soluções em análise têm que ter concentrações relativamente altas, embora o método potenciométrico possa analisar teores um pouco menores do que o método clássico (CFETQ, 2006).

2.2.2.1. IDENTIFICAÇÃO DO PONTO FINAL DE TITULAÇÃO

Diversos métodos podem ser utilizados para determinar o ponto final de uma titulação potenciométrica. O mais simples envolve um gráfico directo do potencial em função do volume de reagente. Esse ponto deve coincidir com o ponto de inflexão da sigmóide que se origina de $E \text{ (mV)} \times V \text{ (mL)}$, onde $E \text{ (mV)}$ é o potencial lido e $V \text{ (mL)}$ é o volume de titulante adicionado (Skoog *et al.*, 2006)

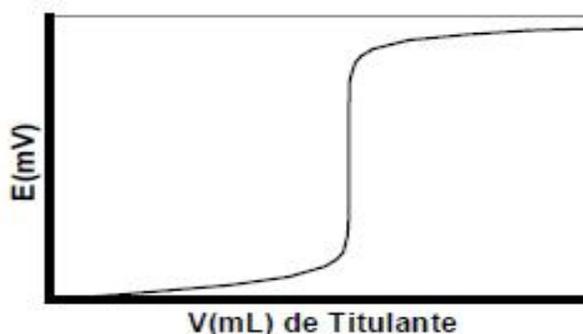


Figura 5: Curva de uma titulação potenciométrica (fonte: CFETQ, 2006).

Uma segunda abordagem para a detecção do ponto final consiste em calcular a variação do potencial por unidade de titulante (isto é, E/V); ou seja, estimamos a primeira derivada numérica da curva de titulação (Skoog *et al.*, 2006).

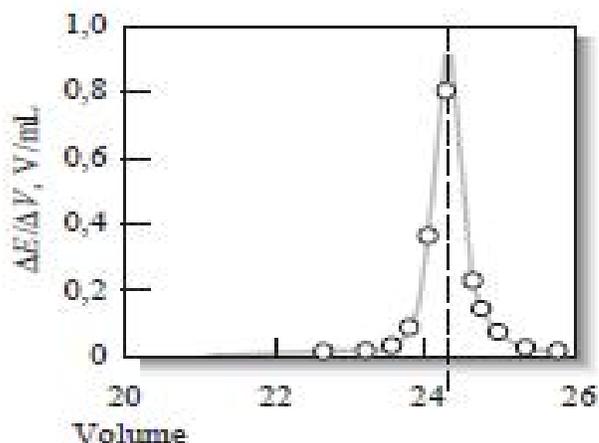


Figura 6: Curva da primeira derivada (fonte: Skoog *et al.*, 2006).

Além disso, pode-se obter a 2ª derivada fazendo uma operação semelhante. Nesse caso, apenas subtrai-se a ordenada de um ponto da ordenada do ponto anterior e divide-se por ΔV , fazendo-se a operação $(E/V)/\Delta V$. A nova ordenada é também plotada contra a abcissa V (mL). Nesse caso, a própria curva obtida corta, no eixo das abcissas, o volume que corresponde ao ponto final da titulação (CFETQ, 2006).

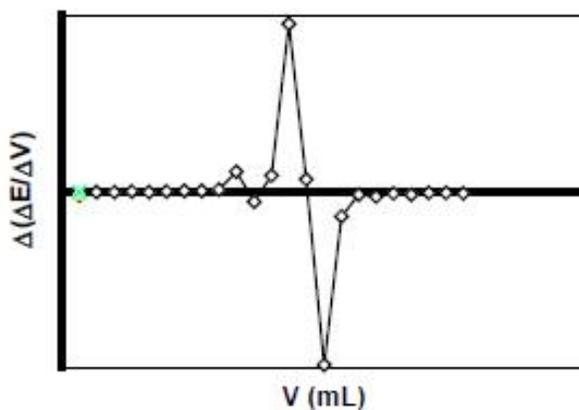


Figura 7: Gráfico da segunda derivada (fonte: CFETQ, 2006).

2.3. ANÁLISE TÉRMICA

2.3.1. ASPECTOS GERAIS

Segundo o *International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry* (ICTAC), Análise Térmica significa a “análise da mudança da propriedade de uma amostra, a qual é relacionada a uma alteração controlada da temperatura”. Ou seja um conjunto de técnicas que permite medir as mudanças de uma propriedade física ou química de uma substância ou material em função da temperatura ou tempo, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura (Giulio, 1987).

Acrescenta ainda que essa variação pode envolver aquecimento ou arrefecimento, a velocidade fixa ou variável, manutenção da amostra a temperatura constante, ou qualquer sequência destas três possibilidades. Resumindo, a análise térmica engloba um grupo de técnicas que permitem estudar as propriedades físicas de uma substância e/ou a sua reactividade em função da temperatura (Casimiro *et al.*, 2005).

Uma grande vantagem é a pequena quantidade de amostra, ou seja, estas técnicas permitem trabalhar-se com unidades de miligramas de amostras. Possuem também uma variedade de resultados em um único gráfico e pode ser aplicada em diversas áreas: alimentícia, farmacêuticas, petroquímica, polímeros, etc. (Salim, 2005).

Todos os instrumentos de análise térmica possuem componentes em comum. A amostra, contida em um cadinho seleccionado, é inserida em um forno e sujeita a uma programação de temperatura. Durante este procedimento, uma ou mais propriedades da amostra são monitorizadas por sensores que convertem essas propriedades em grandezas eléctricas: voltagens ou correntes (Ribeiro, 2009).

As técnicas termoanalíticas empregadas com maior frequência são (Ribeiro, 2009):

- Termogravimetria (TG);
- Análise térmica diferencial (DTA);
- Calorimetria exploratória diferencial (DSC);
- Análise termomecânica (TMA).

No presente trabalho as amostras serão submetidas a análises térmicas utilizando a técnica de termogravimetria, que é abordada a seguir.

2.3.2. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (ATG)

2.3.2.1. Histórico

Os primeiros registos da utilização de métodos térmicos com propósitos analíticos foram os séculos XVI e XVII quando o domínio do maçarico permitiu a realização dos primeiros ensaios de redução sobre o carvão, auxiliando a descoberta de vários elementos metálicos (Salim, 2005).

Outro aspecto importante na evolução dos métodos termoanalíticos foi relacionado com sistemas que permitissem acompanhar a variação de massa sofrida pela amostra durante seu aquecimento. Para esse acompanhamento, em 1905, *Brill* acoplou um forno e balança para estudar a termodecomposição de carbonatos de metais alcalinos terrosos (Salim, 2005).

Porém, a palavra termobalança foi introduzida na ciência por *Kotaro Honda*, em 1915. O equipamento construído foi empregado para estudar a curva de termodecomposição do $MnSO_4 \cdot 4H_2O$. Com os dados obtidos publicou o primeiro trabalho sobre a termogravimetria (Salim, 2005).

Em 1956, introduz-se a medição simultânea da TG/DTA. A balança gravadora *Ainsworth* foi adaptada com sucesso por *Garn* em 1962 para a TG até 1600 °C em várias atmosferas controladas. Similarmente, uma balança *Sartorius* foi modificada para TG incluindo mudanças automáticas de peso. O advento da balança automática moderna começou com a introdução da electrobalança por *Cahn e Schultz* em 1963. Esta balança tem uma sensibilidade de 0,1 µg e a precisão de 1 parte em 10⁵ de mudança de massa (Machado, 2008).

2.3.2.2. Aspectos gerais de termogravimetria

A termogravimetria é a técnica utilizada para medir as variações de massa de uma amostra durante o aquecimento (ou resfriamento) ou quando mantida a uma temperatura específica. As principais operações medidas nesta técnica incluem: evaporação, sublimação, decomposição, oxidação, redução e adsorção (Caponero & Tenório, 2000).

O equipamento utilizado na análise termogravimétrica é basicamente constituído por uma microbalança, um forno, termopares e um sistema de fluxo de gás, como a Figura 8.

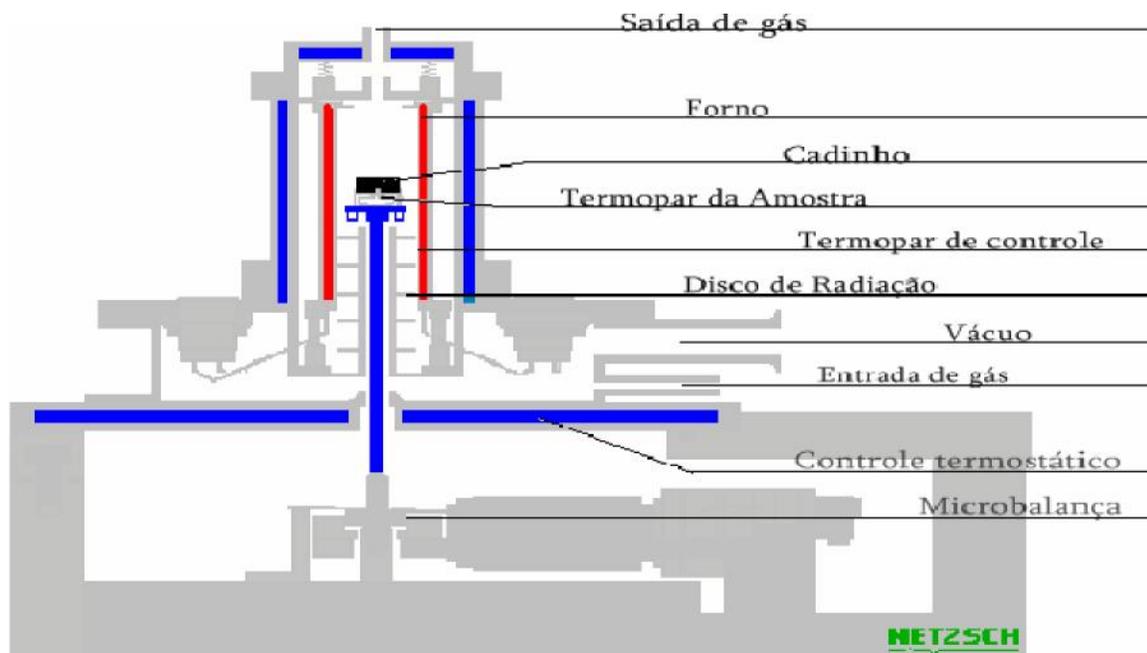


Figura 8: Desenho esquemático de um equipamento de termogravimetria (fonte: Machado, 2008).

Medições das mudanças da massa da amostra em função da temperatura são realizadas utilizando uma termobalança ou analisador termogravimétrico. Termobalança é uma combinação de microbalança electrónica, forno e programador de temperatura, Figura 9. Esse conjunto permite à amostra ser simultaneamente pesada e aquecida (ou resfriada) de forma controlada, e que os dados de massa, tempo e temperatura sejam capturados. A balança deve estar em um sistema fechado de forma que o ambiente e a pressão ao redor da amostra possam ser controlados (Ribeiro, 2009).

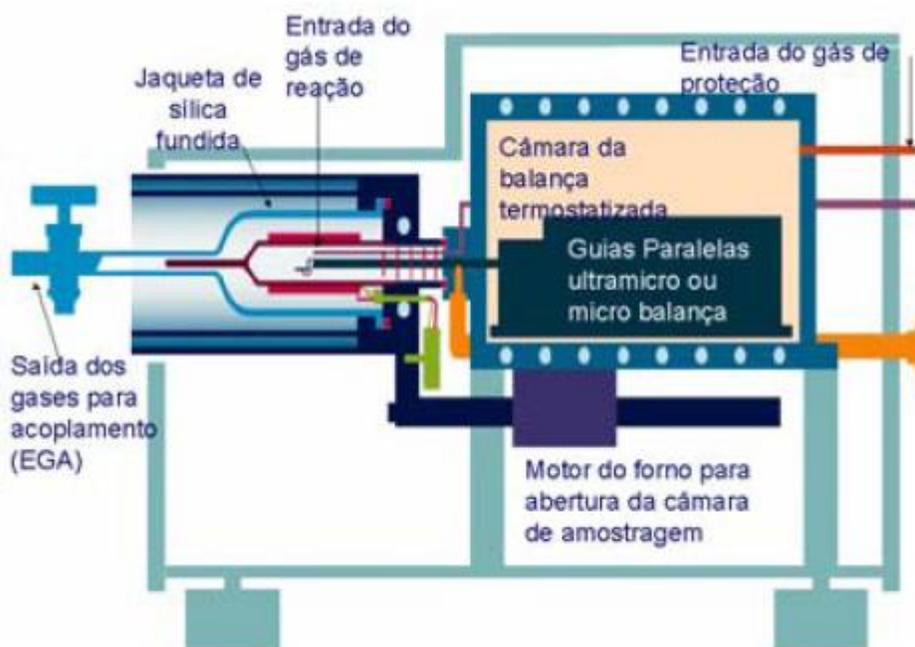


Figura 9: Desenho esquemático da termobalança (fonte: Ribeiro, 2009).

2.3.3. Características dos constituintes descritos no equipamento de termogravimetria

2.3.3.1. Forno

Uma ampla variedade de fornos é disponibilizada pelos fabricantes, cada forno opera em uma faixa específica de temperatura que compreende 170 °C a 2800 °C. A determinação da faixa em que o forno pode actuar é feita pelos materiais constituintes do aquecimento e dos demais componentes, como mostra a Tabela 1 (Machado, 2008).

Tabela 1: Limite de temperatura dos materiais da resistência dos fornos

Material	Temperatura aproximada °C
Nicromo	1100
Tântalo	1330
Kanthal	1350
Platina	1400
Globar	1500
Platina – 10% Ródio	1500
Platina – 20% Ródio	1500
KanthalSuper	1600
Ródio	1800
Molibdénio	2200
Tungsténio	2800

(Fonte: Machado, 2008)

Por causa da complexidade do projecto do forno e do alto custo dos componentes, os fornos para altas temperaturas são, geralmente, mais caros. Assim, a maioria dos fabricantes constrói seus aparelhos de termo-análise de forma modular, oferecendo então vários fornos para cobrir a área de interesse especificada (Machado, 2008).

A construção do equipamento pode ter o forno posicionado de três modos distintos, Figura 10:

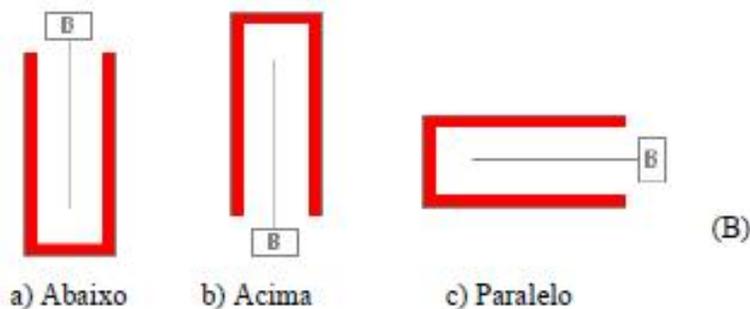


Figura 10: Esquema ilustrativo do posicionamento do forno em relação à balança (fonte: Machado, 2008).

Os equipamentos mais baratos e menos sensíveis possuem o forno colocado abaixo da balança, sendo utilizados para materiais poliméricos. No caso de altas temperaturas o forno acima da balança é mais sensível (Machado, 2008).

2.3.3.2. Programador de temperatura

A taxa de aquecimento do forno está, em geral, na faixa de 1 a 50 °C/min. Esta velocidade de variação é controlada pelo programador de temperatura do forno. Este deve permitir uma programação linear de temperatura, isto é, a temperatura do forno deve ser directamente proporcional ao tempo para várias faixas de temperaturas diferentes (Machado, 2008).

2.3.3.3. Termopar

O termopar é um dispositivo constituído de dois condutores eléctricos tendo duas junções, uma em ponto cuja temperatura deve ser medida, e outra a uma temperatura conhecida. A temperatura entre as duas junções é determinada pelas características do material e o potencial eléctrico estabelecido (Machado, 2008).

No procedimento analítico os posicionamentos a que o termopar pode ser submetido são: no forno, próximo da amostra e na amostra, como mostra a Figura 11.

Apesar do local mais indicado para controlar a temperatura da amostra ser na própria amostra, o local mais utilizado é o compartimento do forno, por não proporcionar interferências no mecanismo da balança (Machado, 2008).

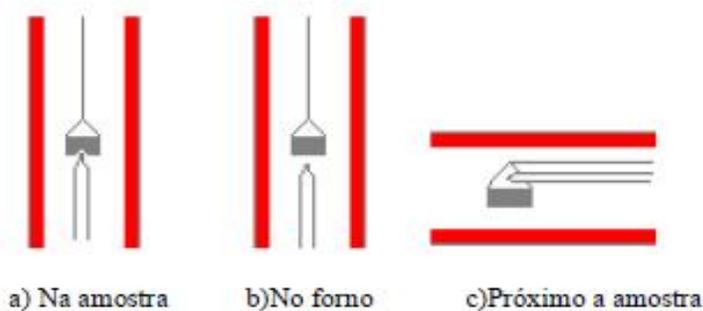


Figura 11: Esquema ilustrativo da disposição dos termopares (fonte: Machado, 2008).

2.3.3.4. Balança

A balança é um instrumento que permite medidas contínuas da massa da amostra enquanto a temperatura e/ou o tempo mudam. O termo “termobalança” é usado para definir um sistema capaz de medir a massa de uma amostra em uma faixa de temperatura.

As balanças electromagnéticas modernas sofrem pequena influência da vibração, tem alta sensibilidade, e pequena flutuação térmica. Esta classe de balanças é originária da electrobalança de Cahn, conforme mostra a Figura 12 (Machado, 2008).

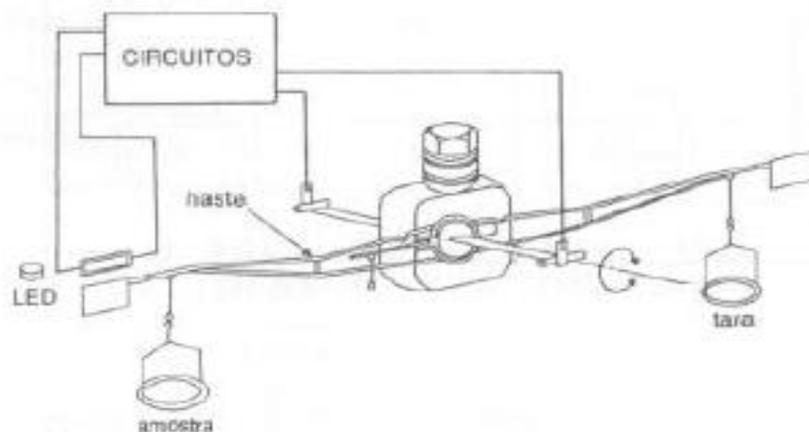


Figura 12:Esquema da balança de Cahn (fonte: Machado, 2008).

O posicionamento da haste é monitorado por uma célula fotoelétrica. Assumindo que a suspensão da amostra foi submetida à tara e que a balança está em equilíbrio, adições de massa na amostra do lado esquerdo da haste irão provocar um levantamento do lado direito da mesma. Corrente suficiente é então fornecida ao motor de torque, colocando a haste em sua posição original. A força de restauração e consequentemente a corrente é proporcional a esta mudança de massa (Machado, 2008).

A sensibilidade típica de $0,1\mu\text{g}$ é possível, mas não facilmente atingida sob condições de mudança de temperatura. Sob estas circunstâncias $1\mu\text{g}$ é uma sensibilidade mais realista (Machado, 2008).

2.3.3.5. Cadinhos

O tipo de cadinho utilizado depende da temperatura máxima de exposição, da natureza química da amostra, da sua quantidade e reactividade (Machado, 2008).

Em função das características da análise e da amostra a analisar, o material utilizado para confeccionar o cadinho pode ser: platina, alumina, quartzo ou vidro. Os cadinhos para amostra em pó são achatados mas para evitar inchamento ou projecções é mais indicado o uso de cadinhos com paredes mais altas, conforme mostra a Figura 13 (Machado, 2008).

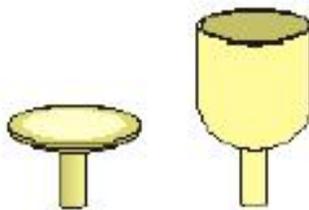


Figura 13: Esquema de cadinhos utilizados na TG (fonte: Machado, 2008).

A termogravimetria é uma técnica muito utilizada na caracterização do perfil de degradação de polímeros e de outros tantos materiais. A exposição à temperatura elevada pode, algumas vezes, alterar a estrutura química e por consequência as propriedades físicas e químicas dos materiais. Portanto, a curva de degradação térmica, em condições não isotérmicas, mostra o perfil da resistência ou estabilidade térmica que o material apresenta quando submetido a uma variação programada de temperatura (Ribeiro, 2009).

As curvas TG são de natureza empírica, pois vão depender principalmente dos seguintes parâmetros: amostra e tipo de equipamento usado (Ribeiro, 2009).

A estabilidade térmica é definida como a capacidade da substância em manter suas propriedades, durante o processamento térmico, o mais próximo possível de suas características iniciais. A estabilidade térmica necessita de ser considerada em termos do ambiente imposto ao material e das funções que ele executar (Ribeiro, 2009).

2.3.4. Aplicações da TG

Dentre as inúmeras aplicações existentes da termogravimetria destacam-se (Machado, 2008):

- Calcinação e torrefacção de minerais;
- Corrosão de materiais em várias atmosferas;
- Curvas de adsorção e desadsorção;
- Decomposição de materiais explosivos;
- Degradação térmica oxidativa de substâncias poliméricas;
- Desenvolvimento de processos gravimétricos analíticos (peso constante);
- Decomposição térmica ou pirólise de materiais orgânicos, inorgânicos e biológicos;
- Destilação e evaporação de líquidos;
- Determinação da pressão de vapor e entalpia de vaporização de aditivos voláteis;
- Determinação da humidade, volatilidade, e composição de cinzas;
- Estudo da cinética das reacções envolvendo espécies voláteis;
- Estudo da desidratação e da higroscopicidade;
- Identificação de polímeros novos, conhecidos e intermediários;
- Propriedades magnéticas como temperatura Curie, susceptibilidade magnética;
- Reacções no estado sólido que libertam produtos voláteis;
- Taxas de evaporação e sublimação.

CAPITULO III. PARTE EXPERIMENTAL

3.1.AMOSTRAS

Os ácidos aminobenzóicos utilizados para a conversão em seus sais primários de amônio foram (i) ácido 3,4-diaminobenzóico, (ii) ácido 4-amino-2-hidroxibenzóico, (iii) ácido 3,5-diaminobenzóico e (iv) ácido 5-amino-2-hidroxibenzóico. Esses ácidos foram adquiridos no estado sólido, sendo fabricados pela *SIGMA-ALDRICH chemistry*. A Figura 14 mostra as fórmulas estruturais dos ácidos usados.

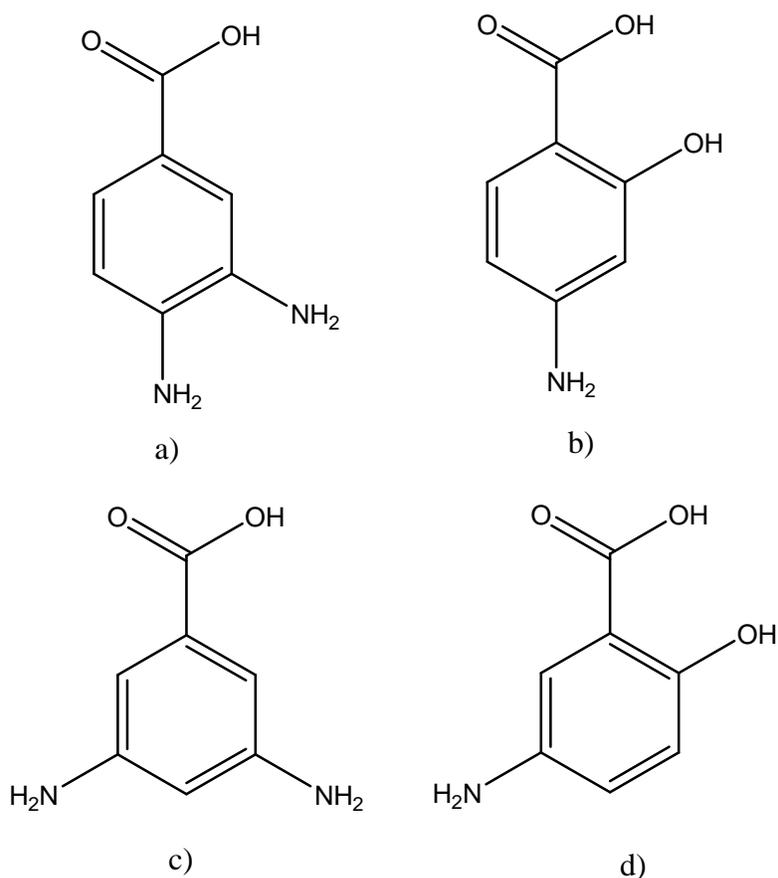


Figura 14: Estruturas dos ácidos aminobenzóicos: a) Ácido 3,4-diaminobenzóico, b) Ácido 4-amino-2-hidroxibenzóico, c) Ácido 3,5-diaminobenzóico e d) Ácido 5-amino-2-hidroxibenzóico.

Os sais primários de amônio (sais de arilamônio primários) utilizados para a análise da resistência térmica foram os sais de ácidos 3,4-diaminobenzóico, 4-amino-2-hidroxibenzóico, 3,5-diaminobenzóico e 5-amino-2-hidroxibenzóico, preparados no âmbito deste trabalho e ilustrados na Figura 15.

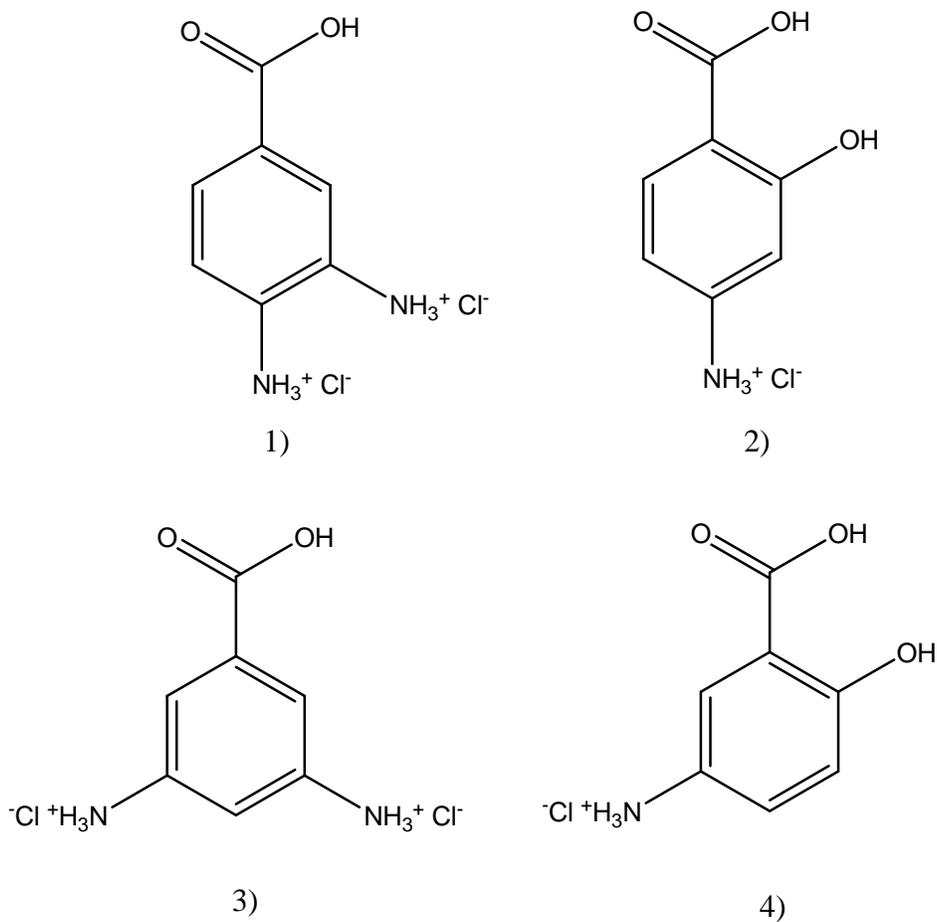


Figura 15: Estruturas dos sais de ácidos aminobenzóicos: 1) Sal de ácido 3,4-diaminobenzóico, 2) Sal de ácido 4-amino-2-hidroxibenzóico, 3) Sal de ácido 3,5-diaminobenzóico e 4) Sal de ácido 5-amino-2-hidroxibenzóico.

3.2.MATERIAIS E MÉTODOS

3.2.1. Método potenciométrico (titulação potenciométrica)

Lista dos materiais e reagentes necessários para a realização da titulação potenciométrica, conforme mostra a Tabela 2.

Tabela 2: Materiais e reagentes necessários

Materiais e Equipamentos	Reagentes
Recipientes para a conservação das amostras	Ácido 5-amino-2-hidroxibenzóico
Agitador magnético (Agimatic-E)	Ácido 3,4-diaminobenzóico
Placa magnética	
Balança(Denver Instrument, XL-610; Max= 610g, e =0.01g)	
Potenciômetro/pH-metro (inolab, WTW, pH 720)	Ácido 4-amino-2-hidroxibenzóico
Eléctrodo de referência de calomelanos e eléctrodo indicador de membrana	Ácido 3,5-diaminobenzóico
Suporte universal com garras	HCl a 1 mol/L e HCl concentrado a 32%
Excicador e espátula	
Papel de filtro (Whatman, Cat. No. 1113150, círculos-150mm)	
Estufa 105 ± 5 °C (Scientific, Series 9000)	Solução de NaOH a 1 mol/ L
Cronómetro	
Cápsulas de vidro	
Balão volumétrico 100 mL	

3.2.2. Procedimentos do método potenciométrico (titulação potenciométrica)

Afixou-se a bureta de 50mL em um suporte universal com garras e preencheu-se o volume com NaOH 1M. Pesou-se aproximadamente 3g de cada amostra num copo becker, dissolveu-se em água destilada e de seguida introduziu-se uma placa magnética. Colocou-se o copo Becker sobre o agitador magnético e introduziu-se os eléctrodos. Adicionou-se no copo becker, alguns mL de HCl concentrado, de modo a obter um pH fortemente ácido (pH <1.004). Iniciou-se a titulação (Figura 4) adicionando-se gradualmente 1 mL de solução de NaOH 1M e anotou-se os valores de pH indicado no potenciômetro. A proximidade do ponto final de titulação é indicada por uma variação brusca de pH. Depois desse ponto de variação brusca, o pH varia muito pouco. Utilizando os dados obtidos constrói-se as curvas de titulação.

3.2.3. Conversão dos ácidos aminobenzóicos em seus sais

Na curva da primeira derivada de cada ácido aminobenzóico titulado, identificou-se o primeiro ponto de inflexão num valor definido de pH. Concluindo-se que abaixo ou próximo desse valor de pH correspondente ao primeiro ponto de inflexão, cada ácido aminobenzóico titulado encontrava-se na sua forma protonada (catiônica) de sal primário de amónio.

Procedendo-se como reportado em alguns pontos do procedimento do método potenciométrico (titulação potenciométrica), preparou-se as soluções de cada ácido aminobenzóico com um valor de pH abaixo ou próximo do seu valor correspondente à pH do primeiro ponto de inflexão.

Colocou-se em cápsulas de vidro as soluções dos ácidos aminobenzóicos preparadas, em seguida introduziu-se as cápsulas contendo as soluções em uma estufa a temperatura de 105 ± 5 °C durante aproximadamente 4 horas para a secagem. Passado o tempo de secagem as soluções já se encontravam sob forma sólida de sal primário de amónio (sal de ácido aminobenzóico).

3.2.4. Procedimentos do método termogravimétrico

As análises termogravimétricas foram realizadas na Universidade de Pretória. Usou-se um método dinâmico num instrumento de marca *Mettler Toledo A851 TGA/SDTA*. Para a análise TG tomou-se uma massa de aproximadamente 14mg de cada amostra, colocou-se em um cadinho de alumina de capacidade 150 μ L. Submeteu-se as amostras ao aquecimento gradual de 25 °C a 1000 °C, numa taxa de aquecimento de 10 °C/min com uma circulação de ar a uma velocidade de fluxo 50mL/min.

A percentagem mássica perdida em cada evento térmico, registada pelo aparelho de TG, conjugada com a percentagem de cada espécie na amostra de sal foram usadas para especular sobre os possíveis fragmentos da decomposição dos sais preparados. Calculou-se valores de perda completa de cada espécie no intervalo de temperatura onde a sua degradação é esperada. A massa de cada sal foi considerada como 100% da amostra. A massa de cada espécie que se fragmenta foi usada para calcular a percentagem do fragmento na amostra. Comparou-se o resultado calculado com os valores registados pelo aparelho de TG.

CAPITULO IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

4.1.1. Titulação potenciométrica

4.1.1.1. Titulação potenciométrica do ácido 3,5-diaminobenzóico

Usando-se os dados da Tabela 4 (anexo 1), construiu-se a curva de titulação do ácido 3,5-diaminobenzóico, como mostra a Figura 16.

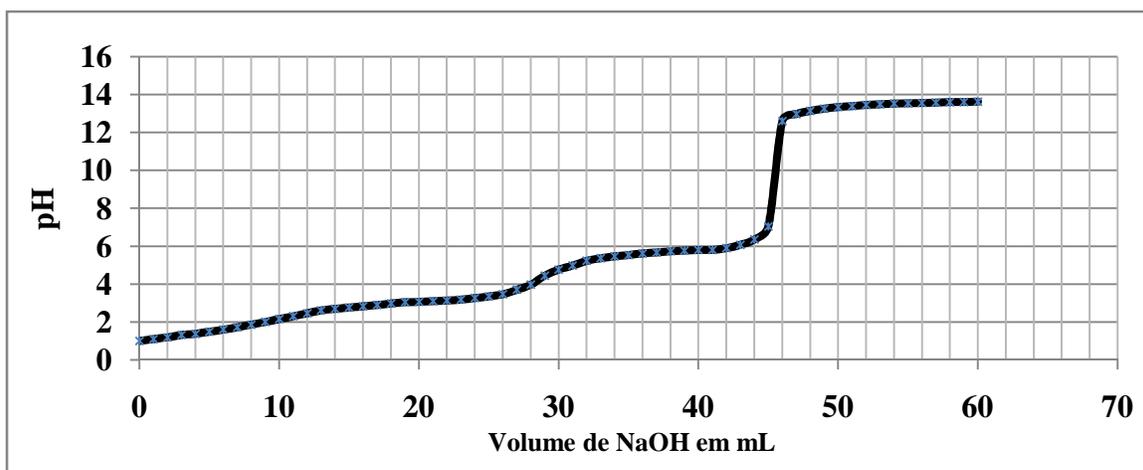


Figura 16: Curva de titulação do ácido 3,5-diaminobenzóico.

De acordo com os dados obtidos, representou-se o gráfico da 1ª derivada, que melhor identifica o 1º ponto de inflexão (Figura 17).

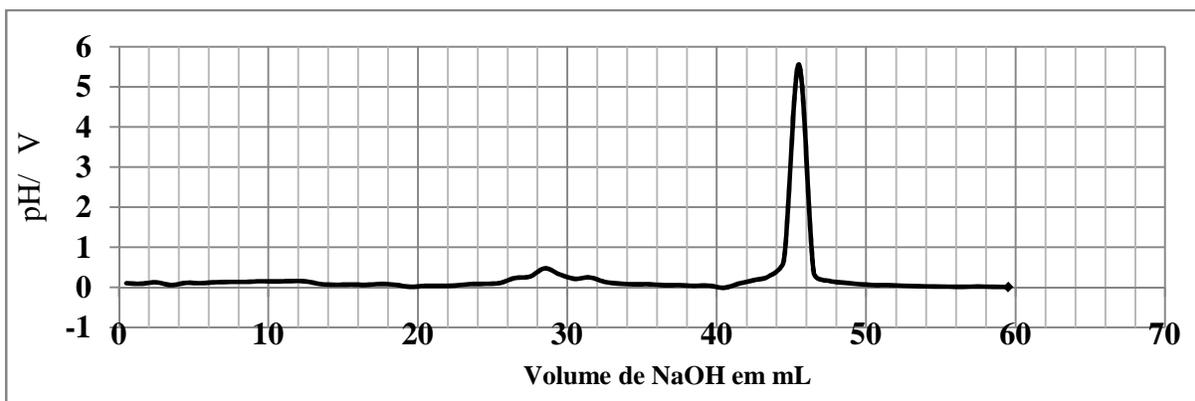


Figura 17: Gráfico que expressa a curva da 1ª derivada do ácido 3,5-diaminobenzóico.

Na curva da 1ª derivada, o ponto onde o volume de NaOH é de aproximadamente 10 mL, o correspondente a pH = 2.158 na Tabela 4 (anexo 1), é o primeiro ponto de inflexão. Com isso conclui-se que abaixo desse pH de 2.158 o ácido 3,5-diaminobenzóico titulado encontra-se na sua forma protonada de sal primário de amônio, como mostra a Figura 18.

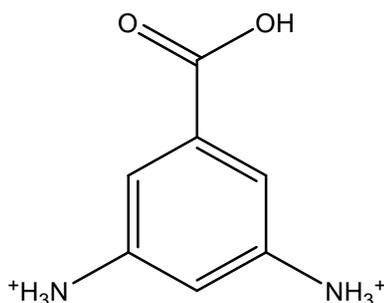


Figura 18: Estrutura do ácido 3,5-diaminobenzóico em meio fortemente ácido.

4.1.1.2. Titulação potenciométrica do ácido 3,4-diaminobenzóico

Usando-se os dados da Tabela 5 (anexo 1), construiu-se a curva de titulação do ácido 3,4-diaminobenzóico, como mostra a Figura 19.

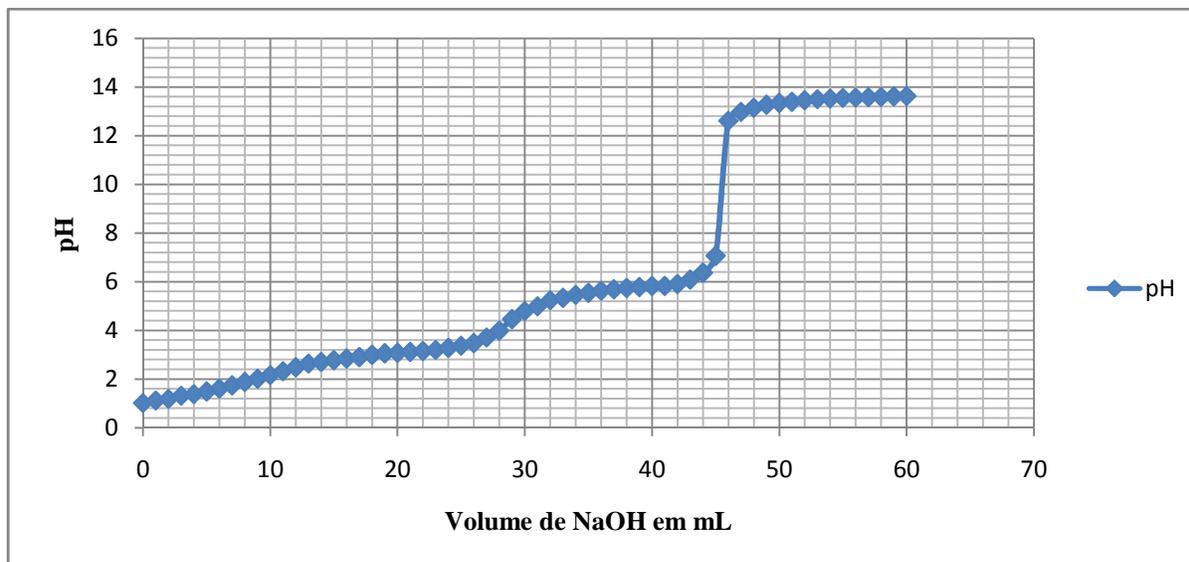


Figura 19: Curva de titulação do ácido 3,4-diaminobenzóico.

De acordo com os dados obtidos, representou-se o gráfico da 1ª derivada, que melhor identifica o 1º ponto de inflexão (Figura 20).

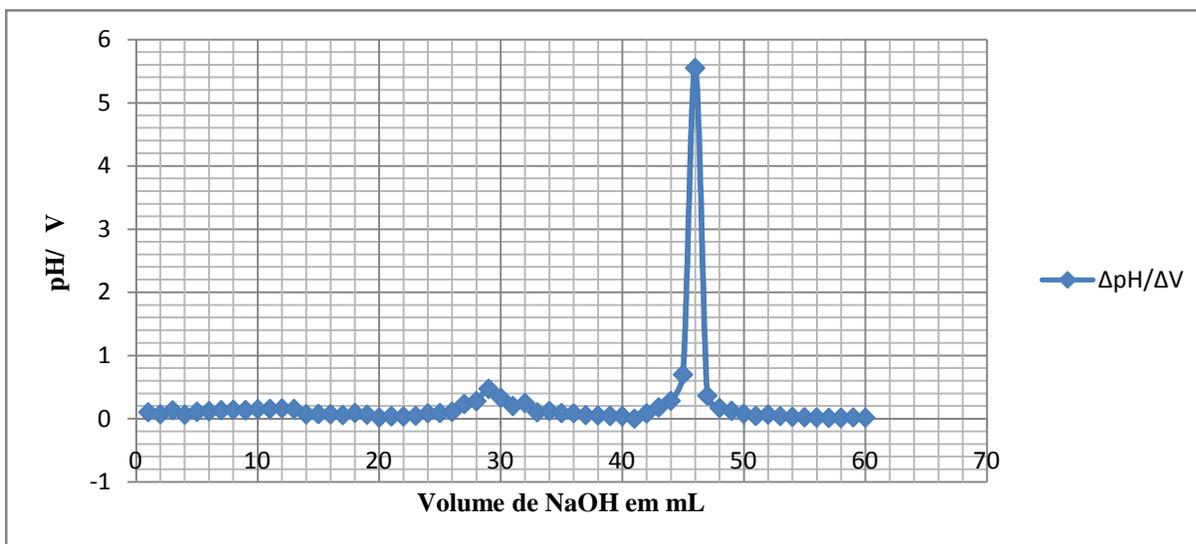


Figura 20: Gráfico que expressa a curva da 1ª derivada do ácido 3,4-diaminobenzóico.

Na curva da 1ª derivada, o ponto onde o volume de NaOH é de aproximadamente 12 mL, o correspondente a $\text{pH} = 2.477$ na Tabela 5 (anexo 1), é o primeiro ponto de inflexão. Com isso conclui-se que abaixo desse pH de 2.477 o ácido 3,4-diaminobenzóico titulado encontra-se na sua forma protonada de sal primário de amônio, como mostra a Figura 21.

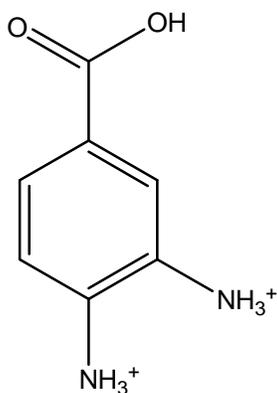


Figura 21: Estrutura do ácido 3,4-diaminobenzóico em meio fortemente ácido.

4.1.1.3. Titulação potenciométrica do ácido 5-amino-2-hidroxibenzóico

Usando-se os dados da Tabela 6 (anexo 1), construiu-se a curva de titulação do ácido 5-amino-2-hidroxibenzóico, como mostra a Figura 22.

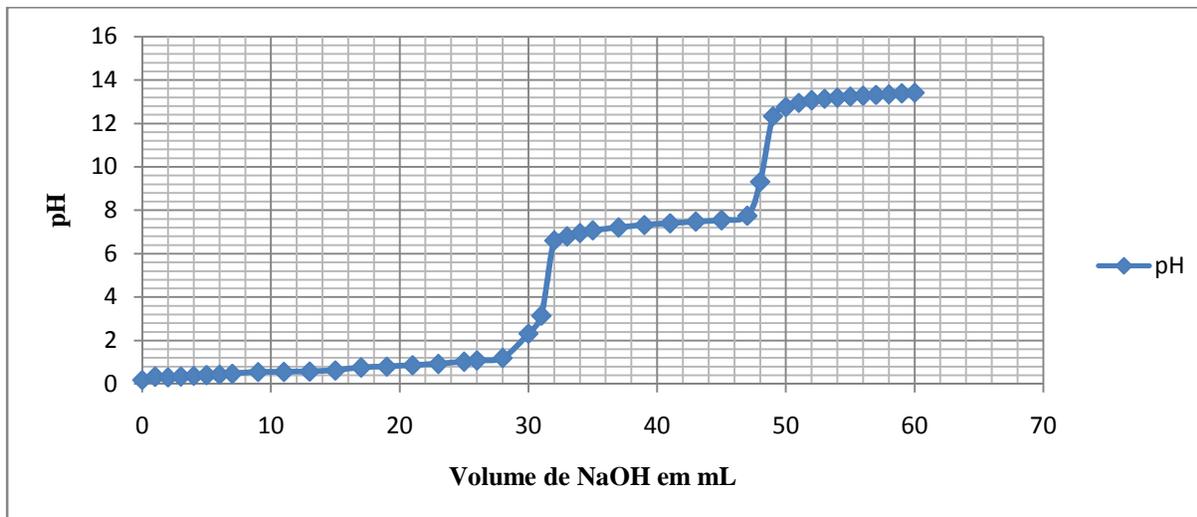


Figura 22: Curva de titulação do ácido 5-amino-2-hidroxibenzóico.

De acordo com os dados obtidos, conseguiu-se representar o gráfico da 1ª derivada (Figura 23), que melhor identifica o ponto de interesse (1º ponto de inflexão).

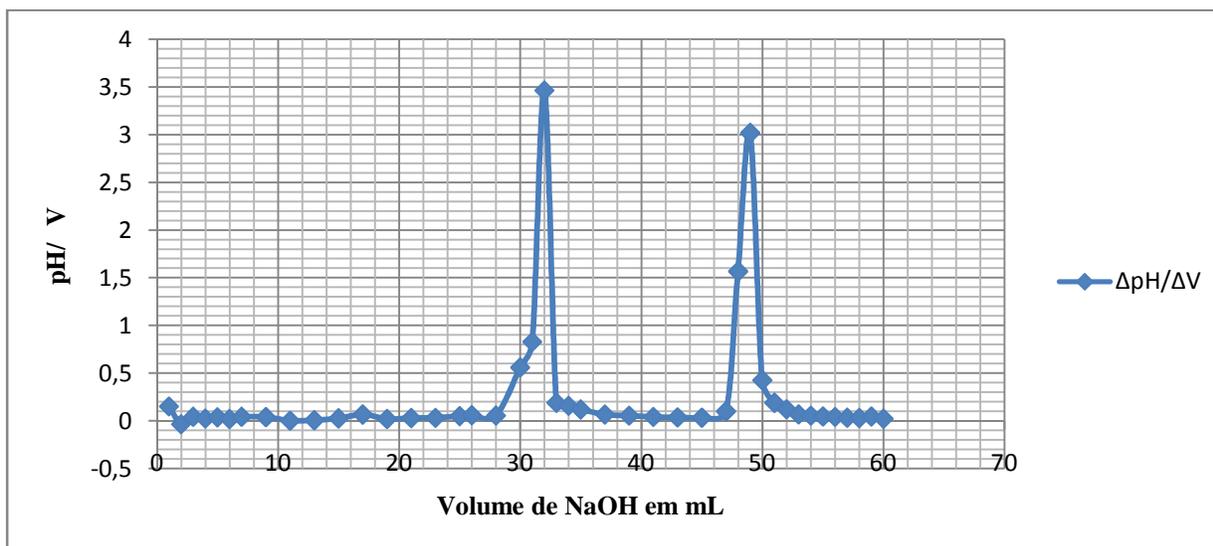


Figura 23: Gráfico que expressa a curva da 1ª derivada do ácido 5-amino-2-hidroxibenzóico.

Na curva da 1ª derivada, o ponto onde o volume de NaOH é de aproximadamente 17mL na Tabela 6 (anexo 1), o correspondente a pH = 0.76 é o ponto de interesse ou primeiro ponto de inflexão. Com isso conclui-se que abaixo ou nesse pH de 0.76 o ácido 5-amino-2-hidroxibenzóico titulado encontra-se na sua forma protonada de sal primário de amônio, como mostra a Figura 24.

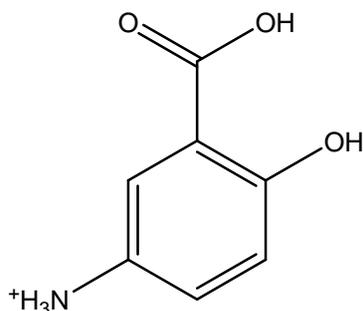


Figura 24: Estrutura do ácido 5-amino-2-hidroxibenzóico em meio fortemente ácido.

4.1.1.4. Titulação potenciométrica do ácido 4-amino-2-hidroxibenzóico

Usando-se os dados da Tabela 7 (anexo 1), construiu-se a curva de titulação do ácido 4-amino-2-hidroxibenzóico, como mostra a Figura 25.

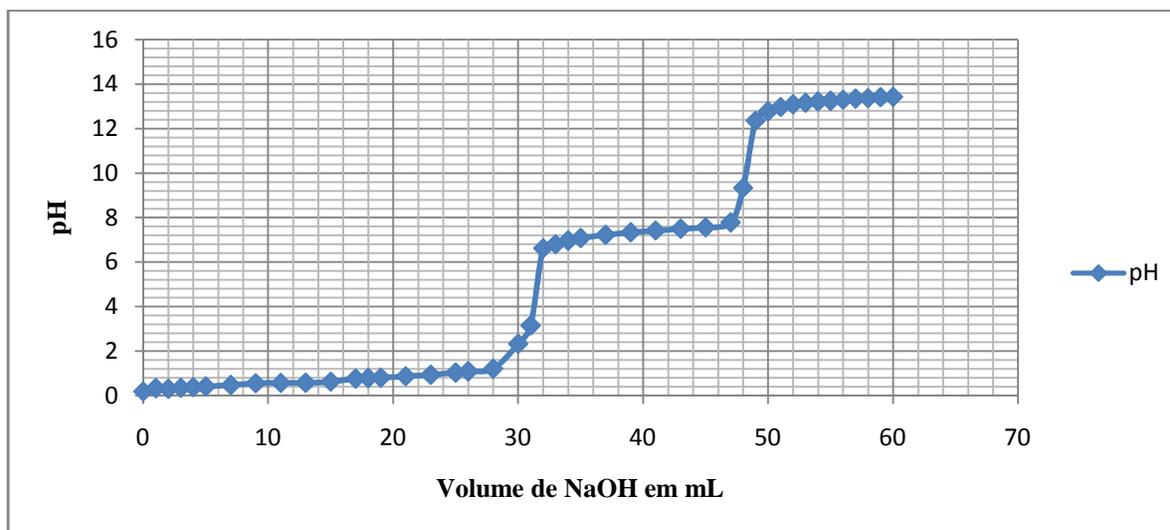


Figura 25: Curva de titulação do ácido 4-amino-2-hidroxibenzóico.

De acordo com os dados obtidos, representou-se o gráfico da 1ª derivada (Figura 26), que melhor identifica o ponto de interesse (1º ponto de inflexão).

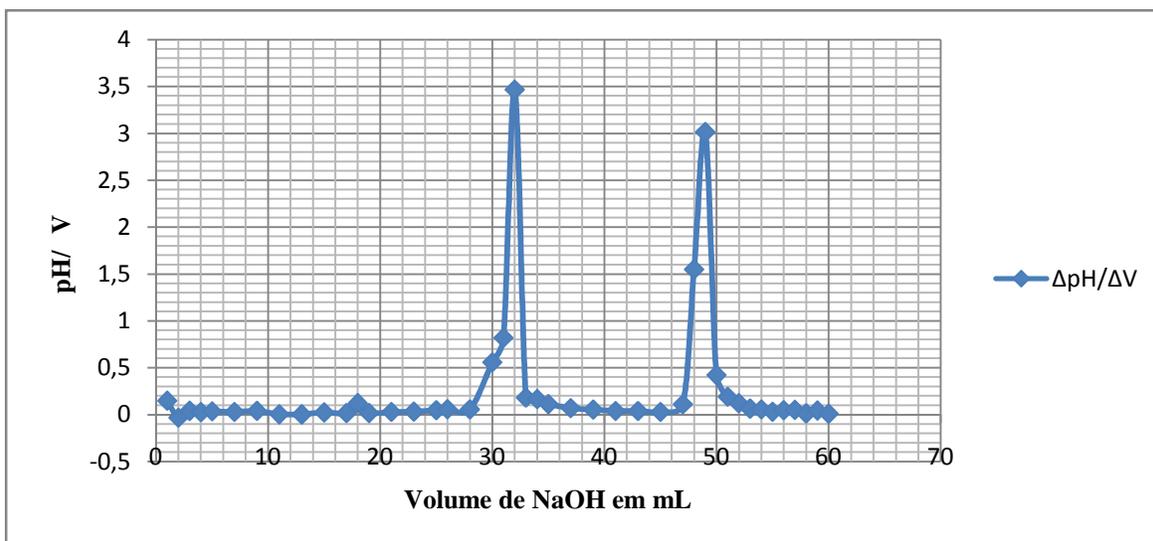


Figura 26: Gráfico que expressa a curva da 1ª derivada do ácido 4-amino-2-hidroxibenzoico.

Na curva da 1ª derivada, o ponto onde o volume de NaOH é de aproximadamente 18 mL na Tabela 7 (anexo 1), o correspondente a $\text{pH} = 0.791$ é o ponto de interesse ou primeiro ponto de inflexão. Com isso conclui-se que abaixo ou nesse pH de 0.791 o ácido 4-amino-2-hidroxibenzoico titulado encontra-se na sua forma protonada de sal primário de amônio, como mostra a Figura 27.

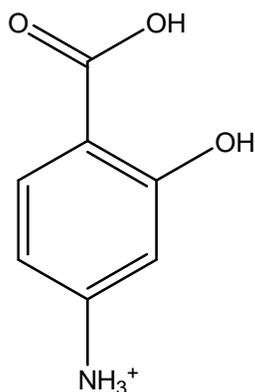


Figura 27: Estrutura de ácido 4-amino-2-hidroxibenzoico em meio fortemente ácido.

4.1.2. Análise Termogravimétrica (ATG)

Nos gráficos (termogramas) que se seguem, os valores da percentagem (%) de perda de massa foram determinados com base nos dados experimentais de análise termogravimétrica, que está indicado para cada faixa de temperatura (°C) empregada durante a análise à sua correspondente percentagem de perda de massa.

4.1.2.1. ATG do sal de ácido 3,5-diaminobenzóico

O resultado da análise termogravimétrica do sal de ácido 3,5-diaminobenzóico é representado na Figura 28.

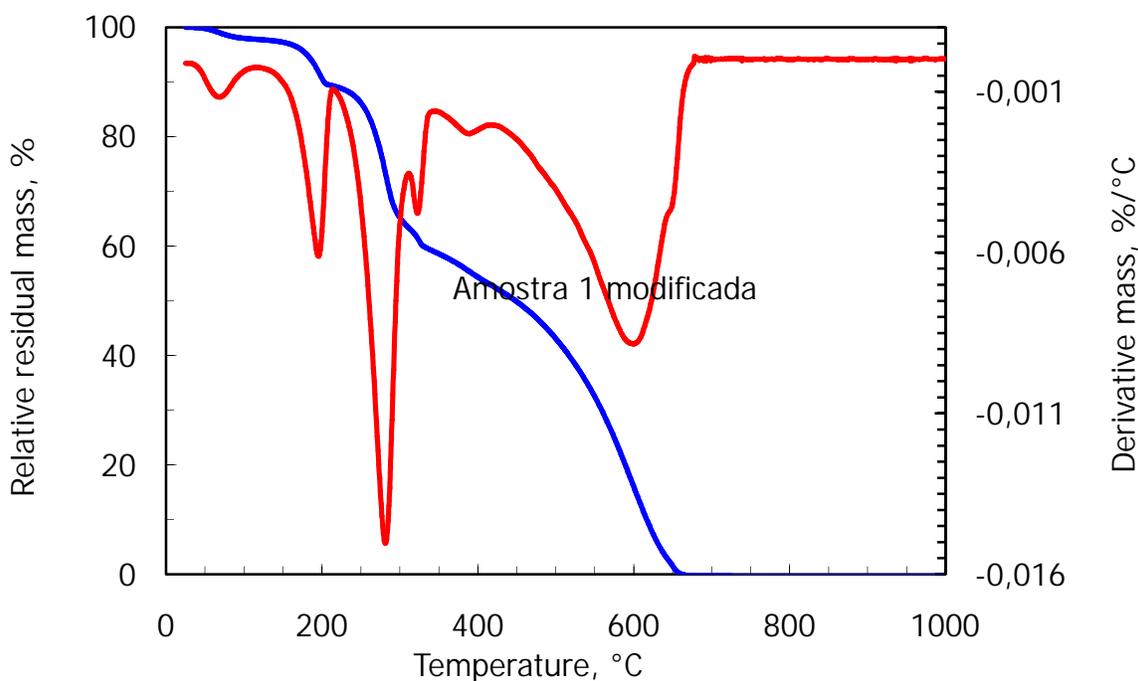


Figura 28: Termograma da amostra 1 modificada (sal de ácido 3,5-diaminobenzóico).

- O pico no intervalo de temperaturas que vai de 35 °C a 104 °C corresponde provavelmente a perda de água adsorvida na superfície da amostra em aproximadamente 2% (conforme adaptado de Amosse, 2013 no estudo do comportamento térmico da argila bentonite).
- A primeira etapa de decomposição da amostra ocorreu no intervalo de temperatura de 153 °C a 220 °C, tendo-se obtido uma perda de massa de aproximadamente 8.1%,

iii) Terceiro evento térmico (intervalo de temperaturas de 354 °C a 726 °)

Decomposição de CO e 2 grupos cloretos de amónios

$$\text{Mr} [\text{CO} + 2 (\text{NH}_3\text{Cl})] = 133 \text{ g/mol} \quad 225 \text{ g/mol} (\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}_2) \text{ ----- } 100\%$$

$$Z = \% \text{ perda de massa calculada} \quad 133 \text{ g/mol} [\text{CO} + 2 (\text{NH}_3\text{Cl})] \text{ ----- } Z$$

$$Z = 59.11\%$$

As percentagens de perda de massa obtidas experimentalmente, assim como calculadas e os intervalos de temperatura envolvidos em cada etapa de decomposição da amostra 1 modificada são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3: Resultados da amostra 1 modificada obtidos experimentalmente comparados com os calculados.

Evento térmico	Intervalo de temperaturas °C	% Perda de massa experimental	% Perda de massa calculada
1°	153 - 220 °C	8.1%	8%
2°	223 – 348 °C	30.18%	33.33%
3°	354 – 726 °C	58.64%	59.11%

Como podemos observar na Tabela 3, os valores da percentagem de perda de massa calculada são próximos aos valores de percentagem de perda de massa experimental, contudo, isso confirma as estruturas dos fragmentos sugeridos em cada evento térmico da amostra 1 modificada.

4.1.2.2.ATG do sal de ácido 5-amino-2-hidroxibenzóico

O resultado da análise termogravimétrica do sal de ácido 5-amino-2-hidroxibenzóico é representado na Figura 29. Os cálculos de elucidação das estruturas dos fragmentos de termogravimetria registados em cada evento térmico ocorrido na amostra são apresentados no Anexo 2.

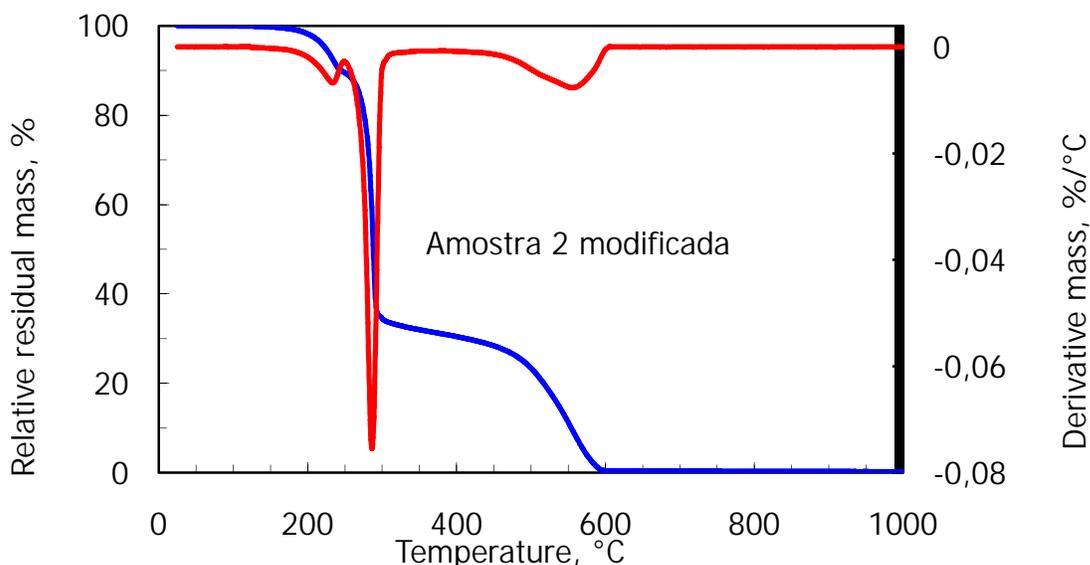


Figura 29: Termograma da amostra 2 modificada (sal de ácido 5-amino-2-hidroxibenzóico).

- O pico no intervalo de temperaturas que vai de 164 °C a 254 °C corresponde provavelmente a perda de água na amostra (possivelmente perda de água superficial e perda de água incorporada na amostra). Quantidade de perda de massa foi de aproximadamente 10.5% (conforme adaptado do estudo realizado por Amosse, 2013; Barbosa *et al.*, 2010).
- A perda de água incorporada na amostra acima referida é provável de uma combinação do OH do grupo carboxílico e do hidrogénio (H) do grupo OH ligado directamente ao anel benzeno.
- Ainda na mesma etapa, ocorreu decomposição no intervalo de temperaturas de 255 °C a 342 °C, com o pico máximo na curva DTG a 288 °C. Registou-se 56.7% de perda de massa, provavelmente correspondente à degradação do anel aromático e do grupo CO ligado nele (conforme adaptado do estudo realizado por Denari & Cavalheiro, 2012; Mamede *et al.*, 2006).
- A última etapa de decomposição ocorreu no intervalo de temperatura de 470 °C a 657 °C, com o pico máximo na curva DTG a 567 °C. Nesta etapa, última de decomposição, obteve-se cerca de 26.7% de perda de massa, com decomposição do grupo amónio e anião cloreto restante (conforme adaptado do estudo realizado por Denari & Cavalheiro, 2012).

4.1.2.3. ATG do sal de ácido 4-amino-2-hidroxibenzóico

O resultado da análise termogravimétrica do sal de ácido 4-amino-2-hidroxibenzóico é representado na Figura 30. Os cálculos de elucidação das estruturas dos fragmentos de termogravimetria registados em cada evento térmico ocorrido na amostra são apresentados no Anexo 2.

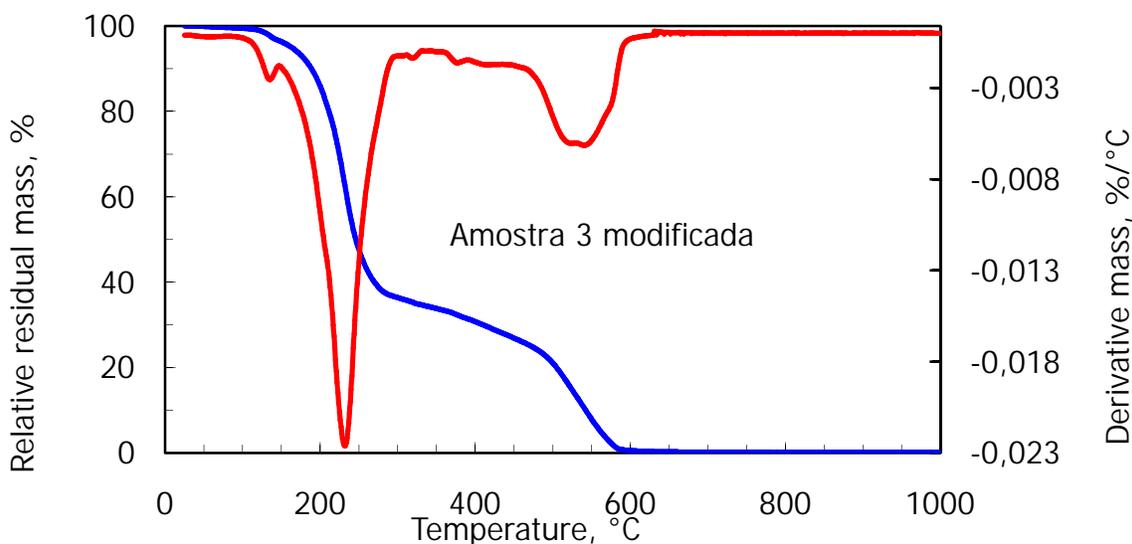


Figura 30: Termograma da amostra 3 modificada (sal de ácido 4-amino-2-hidroxibenzóico).

- O pico no intervalo de temperaturas que vai de 95 °C a 152 °C refere-se provavelmente a perda de água na amostra (perda de água da humidade da amostra) em aproximadamente 3% (conforme adaptado do estudo realizado por Amosse, 2013; Barbosa *et al.*, 2010).
- A primeira etapa de decomposição da amostra ocorreu no intervalo de temperaturas de 153 °C a 345 °C, com o pico máximo na curva DTG a 253 °C. Registou-se 62% de perda de massa, provavelmente correspondente à degradação do anel aromático e evaporação do dióxido de carbono (conforme adaptado do estudo realizado por Barbosa *et al.*, 2010; Denari & Cavalheiro, 2012; Mamede *et al.*, 2006).
- A segunda e última etapa de decomposição ocorreu no intervalo de temperaturas de 470 °C a 654 °C, com o pico máximo na curva DTG a 539 °C, tendo-se obtido 25% de perda de massa, correspondente à decomposição do grupo amónio e anião cloreto ainda existente na amostra (conforme adaptado do estudo realizado por Denari & Cavalheiro, 2012).

4.1.2.4. ATG do sal de ácido 3,4-diaminobenzóico

O resultado da análise termogravimétrica do sal de ácido 3,4-diaminobenzóico é representado na Figura 31. Os cálculos de elucidação das estruturas dos fragmentos de termogravimetria registados em cada evento térmico ocorrido na amostra são apresentados no Anexo 2.

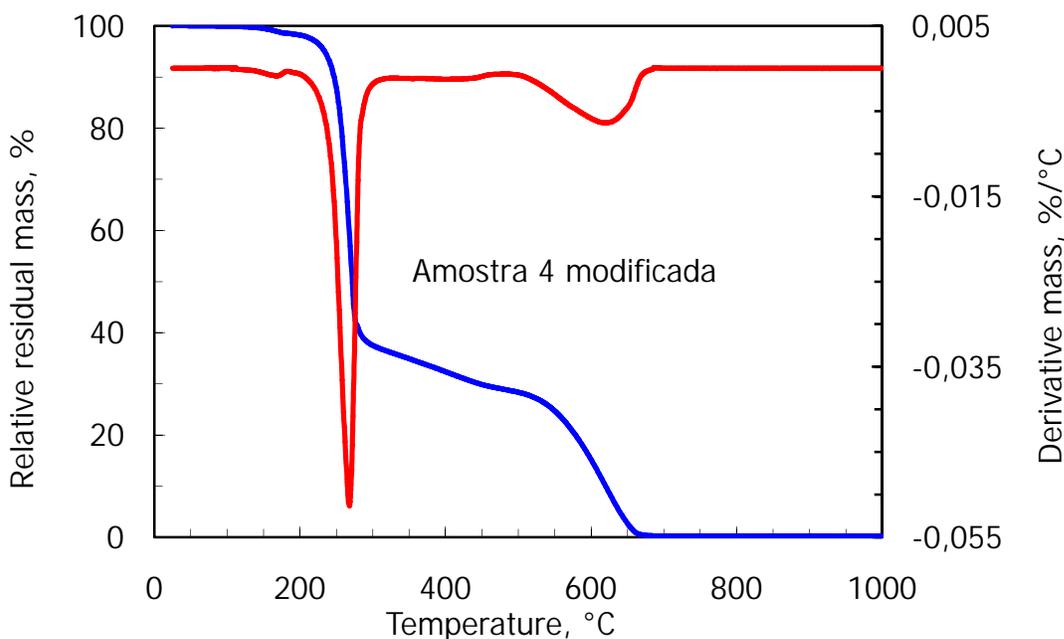


Figura 31: Termograma da amostra 4 modificada (sal de ácido 3,4-diaminobenzóico).

- O pico no intervalo de temperaturas que vai de 154 °C a 215 °C refere-se provavelmente a perda de água na amostra (perda de água adsorvida na amostra) em aproximadamente 2% (conforme adaptado do estudo realizado por Amosse, 2013; Barbosa *et al.*, 2010).
- A primeira etapa de decomposição da amostra ocorreu no intervalo de temperatura de 216 °C a 345 °C, com o pico máximo na curva DTG a 270 °C, tendo-se obtido 62.3% de perda de massa, provavelmente correspondente à degradação do anel aromático, grupo amónio e conjugada com a evaporação do dióxido de carbono (conforme adaptado do estudo realizado por Denari & Cavalheiro, 2012; Mamede *et al.*, 2006).
- A última etapa de decomposição ocorreu no intervalo de temperaturas de 529 °C a 720 °C, com o pico máximo na curva DTG a 629 °C. Tendo se obtido 26.6% de perda de massa, correspondente à decomposição do grupo amónio e anião cloreto restante (conforme adaptado do estudo realizado por Denari & Cavalheiro, 2012).

4.2.DISSCUSSÃO E INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS

4.2.1. Titulação potenciométrica

As Figuras 32 e 33 (anexo 1), respectivamente curva da 2ª derivada do ácido 3,5-diaminobenzóico e do ácido 3,4-diaminobenzóico, expressam um caso simples de uma curva de titulação com um ponto de equivalência visível. Por sua vez, nas Figuras 34 e 35 (anexo 1) curvas da 2ª derivada do ácido 5-amino-2-hidroxibenzóico e do ácido 4-amino-2-hidroxibenzóico, respectivamente, expressam um caso típico de uma curva de titulação com dois pontos de equivalência visíveis. Nestas últimas curvas, o 1º ponto de equivalência está ligado à saída do ião H^+ do grupo carboxílico (considerado como hidrogénio lábil, de fácil saída). E o 2º ponto de equivalência está relacionado com a saída do ião H^+ do grupo OH ligado directamente ao anel aromático (isto deve-se ao facto de ser um hidrogénio menos ácido em relação ao hidrogénio do grupo carboxílico).

4.2.2. Estabilidade térmica em análise termogravimétrica

4.2.2.1.Diferenças entre a amostra 1 modificada e a amostra 4 modificada

A primeira etapa de decomposição da amostra 1 modificada (sal de ácido 3,5-diaminobenzóico) ocorreu em temperatura inicial de 153 °C, atribuída à perda de água incorporada na amostra (conforme adaptado do estudo realizado por Amosse, 2013; Barbosa *et al.*, 2010), por outro lado a primeira etapa de decomposição da amostra 4 modificada (sal de ácido 3,4-diaminobenzóico) ocorreu em temperatura inicial de 216 °C, considerada relativamente superior daquela registada pela amostra 1 modificada. Tal facto leva a compreender que a amostra 4 modificada é mais estável em relação à amostra 1 modificada.

As causas que estão directamente ligadas a esse acontecimento seriam os efeitos das posições ocupadas pelos grupos substituintes (grupos amónios) sobre o sítio reactivo (grupo carboxílico).

Para a amostra 1 modificada (sal de ácido 3,5-diaminobenzóico) os grupos amónios encontram-se nas posições 3 e 5 (posições *meta*). Uma vez que esses grupos amónios (NH_3^+) substituintes têm um efeito indutivo retirador de electrões e devido à proximidade do grupo reactivo, esse efeito indutivo retirador de electrões será sentido de modo acentuado no grupo carboxílico, causando instabilidade nesse grupo e conseqüentemente a estrutura desse sal será menos estável.

Para o caso da amostra 4 modificada (sal de ácido 3,4-diaminobenzóico) os grupos amónios encontram-se nas posições 3 e 4 (um substituinte na posição *meta* e outro na posição *para*). O que significa que o efeito indutivo retirador de electrões será menos acentuado sobre o grupo carboxílico quando comparado com o primeiro caso (amostra 1 modificada) e conseqüentemente a estrutura desse sal será mais estável.

4.2.2.2. Diferenças entre a amostra 2 modificada e a amostra 3 modificada

A primeira etapa de decomposição da amostra 2 modificada (sal de ácido 5-amino-2-hidroxibenzóico) foi registada pela perda de água incorporada na amostra, provavelmente por uma possível combinação do OH do grupo carboxílico e do hidrogénio (H) do grupo OH ligado directamente ao anel aromático, por outro lado, na amostra 3 modificada (sal de ácido 4-amino-2-hidroxibenzóico) não ocorre tal combinação verificada na amostra 2 modificada.

As causas que estão directamente ligadas a esse acontecimento seriam também os efeitos da posição ocupada pelos grupos amónios substituintes que exercem sobre o sítio reactivo (grupo carboxílico).

Para a amostra 2 modificada (sal de ácido 5-amino-2-hidroxibenzóico) o grupo amónio encontra-se na posição *meta* (posição 5), próximo do sítio reactivo. Pelo facto do grupo amónio (NH_3^+) ter um efeito indutivo retirador de electrões, a acção desestabilizadora desse grupo sobre o grupo carboxílico será fortemente acentuada, contribuindo para uma menor estabilidade estrutural do sal e provavelmente possibilitando dessa forma a ocorrência da combinação do OH do grupo carboxílico e do hidrogénio (H) do grupo OH ligado directamente ao anel aromático, formando água (H_2O).

Na amostra 3 modificada (sal de ácido 4-amino-2-hidroxibenzóico) o grupo amónio encontra-se na posição *para* (posição 4), distante do sitio reactivo. Tal facto leva a compreender que o efeito indutivo retirador de electrões desse grupo será menos acentuado e a sua acção desestabilizadora sobre o grupo carboxílico será fraca, contribuindo dessa forma para uma maior estabilidade estrutural do sal e provavelmente não possibilitando a ocorrência de tal combinação verificada no caso da amostra 2 modificada.

Os resultados de TG indicam que as amostras 1 e 3 modificadas (sal do ácido 3,5-diaminobenzóico e sal do ácido 4-amino-2-hidroxibenzóico, respectivamente) começam a se degradar em temperaturas similares de aproximadamente 153 °C.

A amostra 2 modificada (sal do ácido 5-amino-2-hidroxibenzóico) começa a se degradar em temperatura de aproximadamente 164 °C, ligeiramente acima daquelas registadas pelas amostras anteriormente referenciadas. Mas essa temperatura de decomposição da amostra 2 modificada ainda continua abaixo daquela que é a temperatura de decomposição de sais de alquilamónio quaternários (cerca de 180 °C) comumente usado na literatura na intercalação de argilas bentoníticas (Barbosa *et al.*, 2010).

A amostra 4 modificada (sal do ácido 3,4-diaminobenzóico) degradou-se em temperatura superior, aproximadamente 216 °C. Devido à sua maior temperatura de decomposição (temperatura superior em comparação às restantes amostras e também em comparação da temperatura inicial de decomposição de sais de alquilamónio quaternários), o sal do ácido 3,4-diaminobenzóico poderá provavelmente ser usado na intercalação de argilas para torná-las organofílicas e possivelmente incorporado em compósitos poliméricos com o objectivo de melhorar ou aumentar a resistência térmica dos mesmos.

A termogravimetria também confirmou a conversão dos ácidos aminobenzóicos em seus sais. Conforme estudos anteriores realizados, a degradação térmica dos ácidos aminobenzóicos por ATG ocorre em temperaturas relativamente baixas em relação aos seus sais. Exemplo disso é o ácido 4-amino-2-hidroxibenzóico (ácido p-aminosalicílico) com temperatura inicial de degradação de 140 °C (Wesolowski, 1977).

CAPITULO V. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

5.1. CONCLUSÕES

No presente trabalho, após estudos feitos e experiências realizadas em relação à técnica de titulação potenciométrica, foi possível a conversão dos ácidos aminobenzóicos em seus sais, conforme foi elucidado em cada curva da primeira derivada de cada amostra, um ponto inicial de inflexão (ponto de ocorrência de uma provável mudança estrutural) em que, num determinado volume de NaOH (< 20 mL) e num valor definido de pH (meio fortemente ácido) de cada ácido aminobenzóico titulado se encontrava na sua forma catiónica de sal primário de amónio.

Os sais de ácidos aminobenzóicos obtidos foram posteriormente submetidos a uma análise termogravimétrica com o objectivo de se testar a estabilidade térmica dos mesmos. E de acordo com os resultados reportados ao longo do relatório em volta desse teste térmico, presume-se que o sal de ácido 3,4-diaminobenzóico, pelo facto da sua temperatura de decomposição ser relativamente superior à temperatura inicial de decomposição de sais de alquilamónio quaternários, esse sal provavelmente possa ser usado na intercalação de argilas para modificá-las e conseqüentemente torná-las organofílicas e que possivelmente possa ser incorporado em compósitos poliméricos com a finalidade de melhorar ou mesmo aumentar a resistência térmica desses materiais.

5.2.RECOMENDAÇÕES

Durante a análise termogravimétrica das amostras dos sais de ácidos aminobenzóicos, ocorria ao passar do tempo e com o aumento da temperatura, a fragmentação das estruturas das amostras. Tais fragmentos foram sugeridos por recurso a pesquisas teóricas e cálculos químicos e matemáticos, acarretando de fontes de práticas instrumentais para melhor elucidação das estruturas dos fragmentos. Por isso, recomenda-se a aplicação de técnicas espectroscópicas para a determinação das estruturas dos fragmentos, bem como para melhor elucidação dos mecanismos de fragmentação.

6. BIBLIOGRAFIA

- Amosse, A. J. (2013). *Intercalação dos insecticidas fenitrotião, malatião e pirimifos metílico na bentonite de boane*. Trabalho de Licenciatura. Universidade Eduardo Mondlane, Maputo, Moçambique.
- Andrade, N. J. & Macedo, J. A. B. (1996). *Higienização na indústria de alimentos*. São Paulo: Varela, p. 182.
- Barbosa, R., Morais, D. D. S., Araújo, E. M. & Melo, T. J. A. (2012). *Caracterizações de argilas bentoníticas e síntese de argilas organofílicas para uso em nanocompósitos poliméricos - parte II*. Cerâmica, v. 58, pp. 363-367.
- Barbosa, R., Souza, D.D., Araújo, E. M. & Mélo, T. J. A. (2010). *Avaliação da estabilidade térmica de sais quaternários de amónio para uso em argilas organofílicas nacionais - Parte I*. Cerâmica, v. 56, pp. 376-380.
- Barbosa, R., Araújo, E. M., Melo, T. J. A. & Ito, E. N. (2007). *Preparação de argilas organofílicas e desenvolvimento de nanocompósitos de polietileno. Parte 2: Comportamento de inflamabilidade*. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 17, nº 2, pp. 104-112.
- Barbosa, R., Araújo, E. M. & Melo, T. J. A. (2006). *Efeito de sais quaternários de amónio e de argila organofílica na estabilidade térmica e na inflamabilidade de nanocompósitos de polietileno de alta densidade*. Revista Electrónica de Materiais e Processos - REMAP, v. 1, 1, pp. 50-57.
- Caponero, J. & Tenório, J. A. S. (2000). *Técnicas de Análise Térmica*. PMI-2201 Análises Térmicas, pp. 12
- Casimiro, M. H., Leal, J. P., Gil, M. H., & Castro, C. A. N. (2005). *Análise Calorimétrica: aplicada a polímeros biológicos*. Artigo: boletim SPQ, pp. 7
- Centro Federal de Educação Tecnológica de Química – CFETQ. (2006). *Análise Instrumental - Potenciometria*. Rio de Janeiro, pp. 49.
- Denari, G. B. & Cavalheiro, E. T. G. (2012). *Princípios e aplicações da análise térmica*. Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos, Brasil, pp. 40.
- Diaz, F. R. V. (1994). *Preparação a nível de laboratório de algumas argilas esmectíticas organofílicas*. Tese final. Escola Politécnica de São Paulo, Brasil.

- Gava, A. J. (1984). *Princípios de tecnologia de alimentos*. AMPUB comercial Ltda. São Paulo, Brasil, p. 93.
- Giolito, I. (1987). *Apostila de métodos termoanalíticos*. São Paulo: IQ/USP, V. 1 e 2.
- Machado, M. E. S. (2008). *Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica*. Artigo, pp. 21. Acedido em 6 de Agosto de 2013, em http://www.academia.edu/7599003/ANÁLISE_TÉRMICA_DIFERENCIAL_TERMOGRAVIMÉTRICA.
- Mamede, L. C., Caetano, B. L., Rocha, L. A. Ferreira, E. M., Cestari, A., Kfuri, C. R. Ciuffi, K. J., Calefi, P. S. Mello, C., Cunha, W. R. & Nassar, E. J. (2006). *Comportamento térmico de alguns fármacos e medicamentos*. Revista de Ciências Farmacêuticas Básica e Aplicada, v. 27, n. 2, pp. 151-155.
- Mothé, C. G., Azevedo, A. D. (2002). *Análise térmica de materiais*. São Paulo: iEditora.
- Morrison, R. T. & Boyd, R. N. (1992). *Organic Chemistry*. 6th Edition. Prentice-Hall, Inc. New Jersey, U.S.A., pp. 752-753.
- Paiva, L. B., Morales, A. R. & Diaz, F. R. V. (2008a). *Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização*. Cerâmica, v. 54, pp. 213-226.
- Paiva, L. B., Morales, A. R. & Diaz, F. R. V. (2008b). *Organoclays: properties, preparation and applications*. Applied Clay Science, v. 42, pp. 8-24.
- Ribeiro, M. P. (2009). *Aplicação de termogravimetria acoplada à espectrometria de massas para caracterização de petróleo e determinação da curva de evolução de gás sulfídrico*. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Rio Grande do Norte, Brasil.
- Salim, V. A. (2005). *Desenvolvimento de uma metodologia usando a termogravimetria para a avaliação da retenção de CO₂ em substrato sólido*. Dissertação de mestrado. Universidade Federal Fluminense, Niterói, Brasil.
- Silva, W. C. (2012). *Argila organofílica como agente microbiano para tintas*. Dissertação de mestrado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil.

- Silva, A. R. V. & Ferreira, H. C. (2008). *Esmectitas organofílicas: Conceitos, estruturas, propriedades, síntese, usos industriais e produtores/fornecedores nacionais e internacionais*. Revista Electrónica de Materiais e Processos - REMAP, v. 3.3, pp. 01-11.
- Silva, E. C. (2008). *Análise Química Instrumental*. Universidade Federal da Paraíba – UFPB, pp. 117-142.
- Skoog, D. A., West, Holler, F. J., & Crouch. (2006). *Fundamentos de Química Analítica* – (Tradução da 8ª edição norte americana). 8ª edição. Editora Thomson. Brasil, pp. 553-591.
- Skoog, D. A., Holler, F. J. & Nieman, T. A. (2001). *Princípios de Análises Instrumental*. Quinta edición. McGraw-Hill/Interamericana España, S. A. U., pp. 639-668.
- Skoog, D. A., Holler, F. J. & Nieman, T. A. (1998). *Princípios de Analise Instrumental*. 5ª edição. Editora Bookman. Brasil, pp. 526-549.
- Sousa, R. (2012). *Potenciometria*. UFJF, pp. 32. Acedido em 04 de Março de 2014, em <http://www.ufjf.br/baccan/files/2010/10/Aula-13-POTENCIOMETRIA-2s-2012.pdf>
- Stojanovic, A., Morgenbesser, C., Kogelnig, D., Krachler, R. & Keppler, B. K. (2011). *Quaternary ammonium and phosphonium ionic liquids in chemical and environmental engineering*. University of Vienna, Institute of Inorganic Chemistry. InTech, Acedido em 31 de Julho de 2014 em: <http://www.intechopen.com/books/ionic-liquids-theory-properties-newapproaches/quaternaryammonium-and-phosphoni-ionic-liquids-in-chemical-and-environmentalengineering>
- Wesolowski, M. (1977). *The decarboxylation and thermal stability of p-amino-salicylic acid and its salts*. Thermochemica Acta, v. 21, pp. 243-253.

ANEXOS

ANEXO 1 – TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA

i) Titulação potenciométrica do ácido 3,5-diaminobenzóico

Ao titular o ácido 3,5-diaminobenzóico com o NaOH, obteve-se os valores apresentados na Tabela 4, que indicam a variação dos valores de pH de acordo com o escoamento do titulante (NaOH).

Tabela 4: Variação dos valores de pH de acordo com o aumento de NaOH na titulação do ácido 3,5-diaminobenzóico.

Volume de NaOH (mL)	pH
0	1.004
1	1.104
2	1.195
3	1.322
4	1.381
5	1.495
6	1.600
7	1.730
8	1.867
9	2.004
10	2.158
11	2.305
12	2.464
13	2.614
14	2.696
15	2.761
16	2.834
17	2.897
18	2.983
19	3.048

Volume de NaOH (mL)	pH
20	3.061
21	3.100
22	3.136
23	3.184
24	3.266
25	3.354
26	3.464
27	3.699
28	3.968
29	4.444
30	4.766
31	4.979
32	5.228
33	5.366
34	5.459
35	5.536
36	5.615
37	5.670
38	5.726
39	5.766

Volume de NaOH (mL)	pH
40	5.808
41	5.799
42	5.893
43	6.074
44	6.355
45	7.042
46	12.600
47	12.964
48	13.130
49	13.248
50	13.331
51	13.388
52	13.446
53	13.487
54	13.515
55	13.538
56	13.557
57	13.570
58	13.591
59	13.606
60	13.616

A Figura 32 (curva da segunda derivada), mostra de forma clara e precisa o ponto de equivalência ou ponto final de titulação do ácido 3,5-diaminobenzóico.

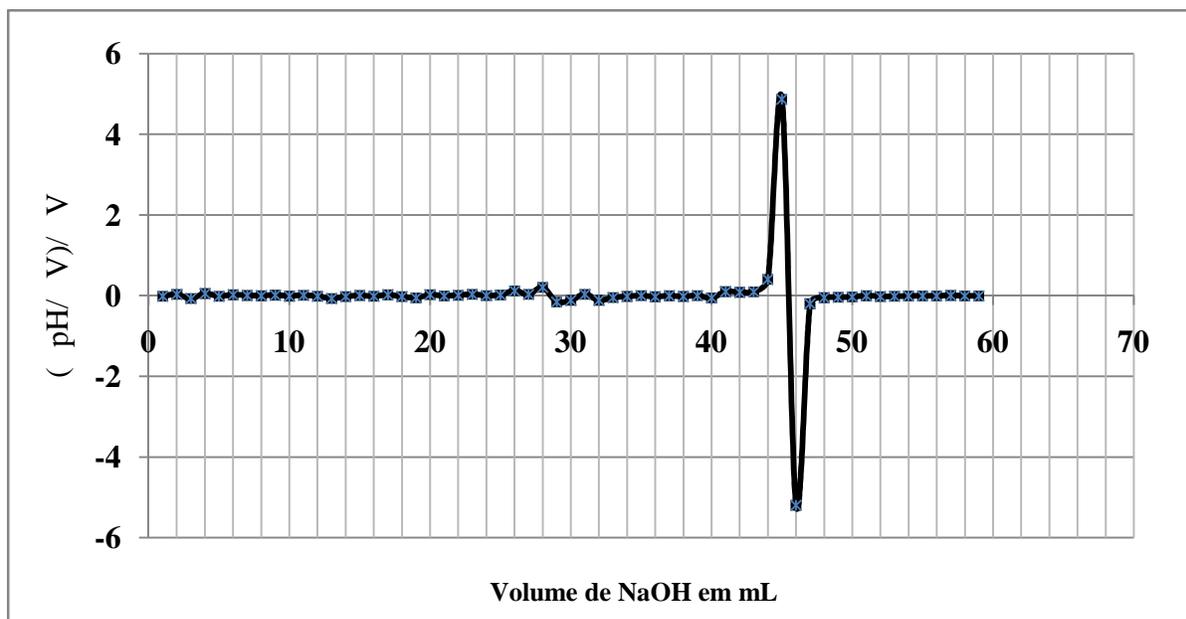


Figura 32: Gráfico que expressa a curva da 2ª derivada do ácido 3,5-diaminobenzóico.

ii) **Titulação potenciométrica do ácido 3,4-diaminobenzóico**

Ao titular o ácido 3,4-diaminobenzóico com o NaOH, obteve-se os valores apresentados na Tabela 5, que indicam a variação de pH de acordo com o escoamento do titulante (NaOH).

Tabela 5: Variação dos valores de pH de acordo com o aumento do volume de NaOH na titulação do ácido 3,4-diaminobenzóico.

Volume de NaOH (mL)	pH
0	1.011
1	1.111
2	1.181
3	1.312
4	1.376
5	1.485
6	1.603
7	1.736
8	1.876
9	2.010
10	2.161
11	2.315
12	2.477
13	2.630
14	2.699
15	2.771
16	2.842
17	2.899
18	2.990
19	3.054
20	3.073

Volume de NaOH (mL)	pH
21	3.111
22	3.147
23	3.193
24	3.278
25	3.365
26	3.473
27	3.706
28	3.984
29	4.456
30	4.787
31	4.987
32	5.233
33	5.333
34	5.454
35	5.541
36	5.627
37	5.683
38	5.734
39	5.778
40	5.819

Volume de NaOH (mL)	pH
41	5.820
42	5.903
43	6.082
44	6.364
45	7.061
46	12.611
47	12.974
48	13.144
49	13.268
50	13.347
51	13.390
52	13.456
53	13.497
54	13.526
55	13.549
56	13.567
57	13.579
58	13.592
59	13.612
60	13.628

A Figura 33 (curva da segunda derivada), mostra de forma clara e precisa o ponto de equivalência ou ponto final de titulação do ácido 3,4-diaminobenzóico.

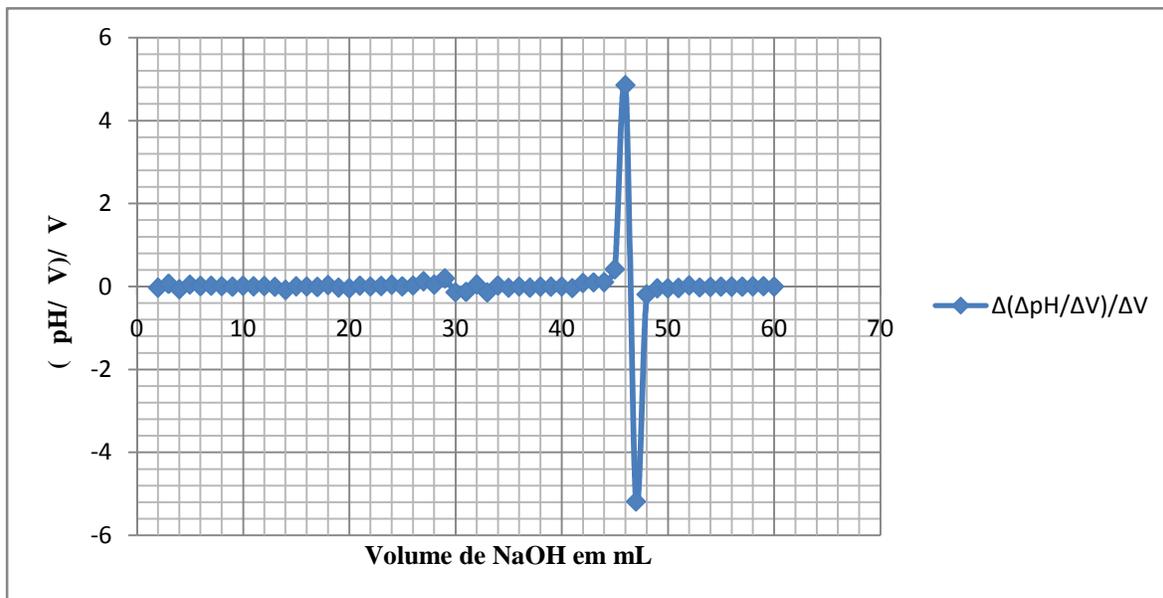


Figura 33: Gráfico que expressa a curva da 2ª derivada do ácido 3,4-diaminobenzóico.

iii) **Titulação potenciométrica do ácido 5-amino-2-hidroxibenzóico**

Ao titular o ácido 5-amino-2-hidroxibenzóico (ácido 5-amino salicílico) com o NaOH, obteve-se os valores apresentados na Tabela 6, que indicam a variação de pH de acordo com o escoamento do titulante (NaOH).

Tabela 6: Variação dos valores de pH de acordo com o aumento do volume de NaOH na titulação do ácido 5-amino-2-hidroxibenzóico.

Volume de NaOH (mL)	pH
0	0.186
1	0.338
2	0.304
3	0.347
4	0.372
5	0.410
6	0.430
7	0.473
9	0.552
11	0.556
13	0.572
15	0.625
17	0.760
19	0.801
21	0.861
23	0.926
25	1.028
26	1.088
28	1.200
30	2.32
31	3.148
32	6.608

Volume de NaOH (mL)	pH
33	6.798
34	6.956
35	7.076
37	7.212
39	7.323
41	7.406
43	7.480
45	7.549
47	7.750
48	9.316
49	12.332
50	12.758
51	12.948
52	13.070
53	13.139
54	13.194
55	13.241
56	13.283
57	13.316
58	13.346
59	13.392
60	13.416

A Figura 34 (curva da segunda derivada), mostra de forma clara e precisa os dois pontos de equivalência do ácido 5-amino-2-hidroxibenzoico.

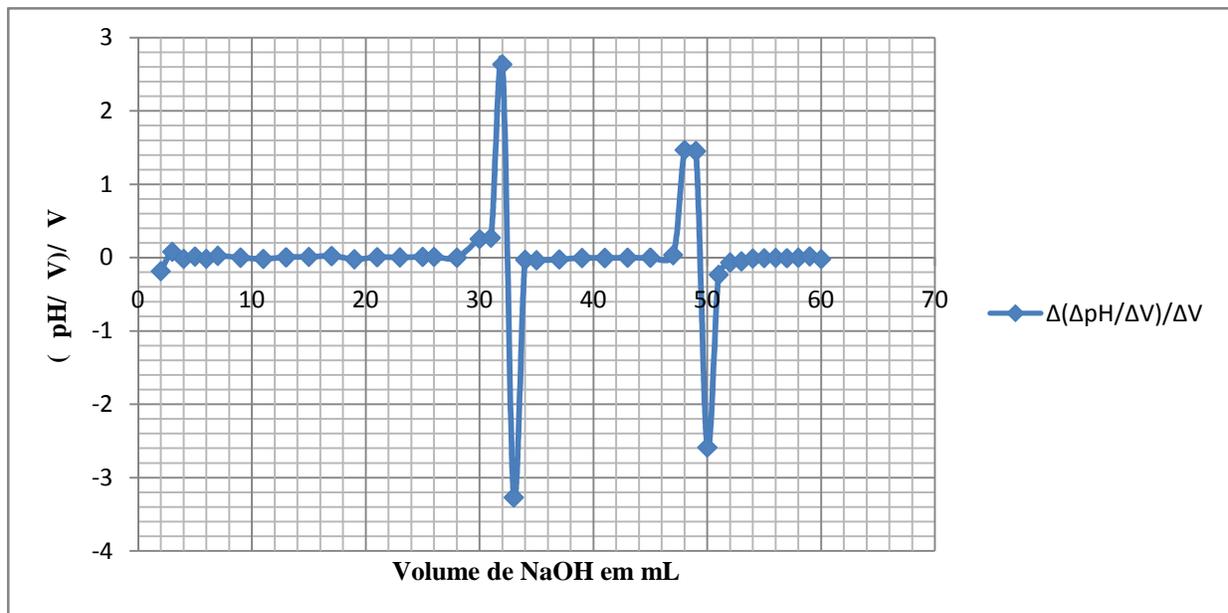


Figura 34: Gráfico que expressa a curva da 2ª derivada do ácido 5-amino-2-hidroxibenzoico.

iv) **Titulação potenciométrica do ácido 4-amino-2-hidroxibenzóico**

Ao titular o ácido 4-amino-2-hidroxibenzóico (ácido 4-amino salicílico) com o NaOH, obteve-se os valores apresentados na Tabela 7, que indicam a variação de pH de acordo com o escoamento do titulante (NaOH).

Tabela 7: Variação dos valores de pH de acordo com o aumento do volume de NaOH na titulação do ácido 4-amino-2-hidroxibenzóico.

Volume de NaOH (mL)	pH
0	0.190
1	0.340
2	0.310
3	0.352
4	0.380
5	0.417
7	0.477
9	0.560
11	0.571
13	0.580
15	0.631
17	0.768
18	0.791
19	0.810
21	0.871
23	0.938
25	1.036
26	1.096
28	1.211
30	2.331
31	3.152
32	6.617

Volume de NaOH (mL)	pH
33	6.800
34	6.967
35	7.081
37	7.224
39	7.334
41	7.416
43	7.497
45	7.557
47	7.781
48	9.330
49	12.343
50	12.766
51	12.959
52	13.082
53	13.148
54	13.206
55	13.239
56	13.288
57	13.340
58	13.356
59	13.401
60	13.413

A Figura 35 (curva da segunda derivada), mostra de forma clara e precisa os dois pontos de equivalência do ácido 4-amino-2-hidroxibenzoico.

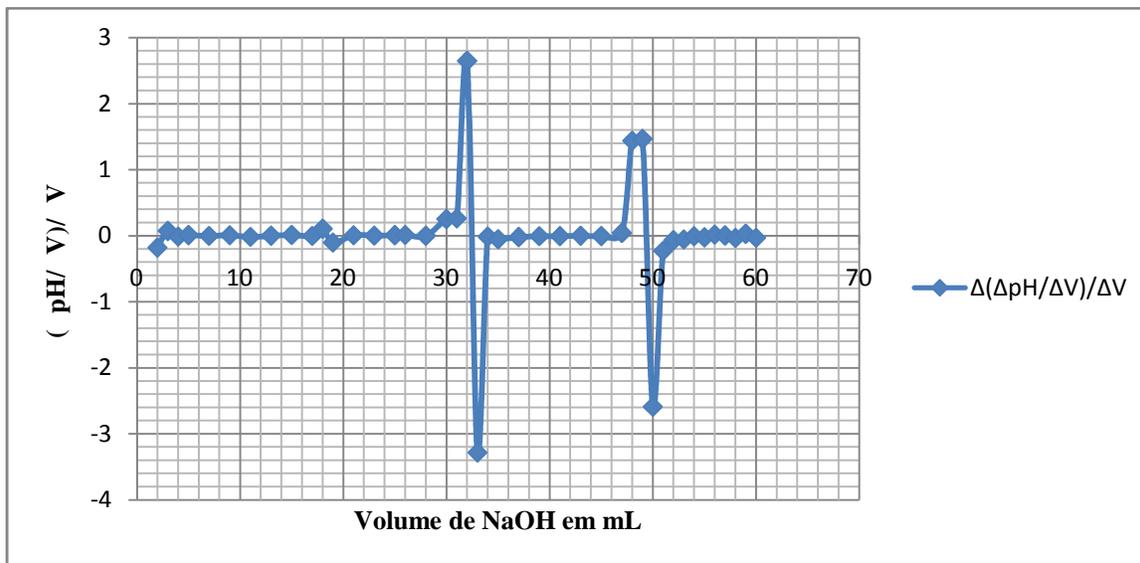


Figura 35: Gráfico que expressa a curva da 2ª derivada do ácido 4-amino-2-hidroxibenzoico.

Tabela 8: Resultados da amostra 2 modificada obtidos experimentalmente comparados com os calculados.

Evento térmico	Intervalo de temperaturas °C	% Perda de massa experimental	% Perda de massa calculada
1°	164 - 254 °C	10.5%	9.49%
2°	225 – 342 °C	56.7%	54.35%
3°	470 – 657 °C	26.7%	27.7%

Como podemos observar na Tabela 8, os valores da percentagem de perda de massa calculada são próximos aos valores de percentagem de perda de massa experimental, contudo, isso confirma as estruturas dos fragmentos sugeridos em cada evento térmico da amostra 2 modificada.

2. Amostra 3 modificada (sal de ácido 4-amino-2-hidroxibenzóico)

Mr (C₇H₈O₃NCl) = 189.5 g/mol

i) Primeiro evento térmico (intervalo de temperatura de 153 °C a 345 °C)

Degradação do anel aromático e CO₂

Mr (C₆H₃ + CO₂) = 119 g/mol 189.5 g/mol (C₇H₈O₃NCl) ----- 100%

X = % perda de massa calculada 119 g/mol (C₆H₃ + CO₂)----- X

$$X = 62.79\%$$

ii) Segundo evento térmico (intervalo de temperatura de 470 °C a 654 °C)

Degradação do grupo amônio e anião cloreto

Mr (NH₃Cl) = 52.5 g/mol 189.5 g/mol (C₇H₈O₃NCl) ----- 100%

Y = % perda de massa calculada 103 g/mol (NH₃Cl) ----- Y

$$Y = 27.7\%$$

As percentagens de perda de massa obtidas experimentalmente, assim como calculadas e os intervalos de temperatura envolvidos em cada etapa de decomposição da amostra 3 modificada são mostrados na Tabela 9.

Tabela 9: Resultados da amostra 3 modificada obtidos experimentalmente comparados com os calculados.

Evento térmico	Intervalo de temperaturas °C	% Perda de massa experimental	% Perda de massa calculada
1°	153 - 345 °C	62%	62.79%
2°	470 – 654 °C	25%	27.7%

Como podemos observar na Tabela 9, os valores da percentagem de perda de massa calculada são próximos aos valores de percentagem de perda de massa experimental, contudo, isso confirma as estruturas dos fragmentos sugeridos em cada evento térmico da amostra 3 modificada.

3. Amostra 4 modificada (sal de ácido 3,4-diaminobenzóico)

Mr (C₇H₁₀O₂N₂Cl₂) = 225 g/mol

i) Primeiro evento térmico (intervalo de temperatura de 216 °C a 345 °C)

Degradação do anel aromático, CO₂ e grupo amónio

Mr (C₆H₃ + CO₂ + NH₃) = 136 g/mol 225 g/mol (C₇H₁₀O₂N₂Cl₂) ----- 100%

X = % perda de massa calculada 136 g/mol (C₆H₃ + CO₂ + NH₃)----- X

$$X = 60.44\%$$

ii) Segundo evento térmico (intervalo de temperatura de 529 °C a 720 °C)

Degradação do grupo amônio e anião cloreto

$$\text{Mr}(\text{NH}_3\text{Cl}) = 52.5 \text{ g/mol} \qquad 225 \text{ g/mol} (\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}_2) \text{ ----- } 100\%$$

$$Y = \% \text{ perda de massa calculada} \qquad 52.5 \text{ g/mol} (\text{NH}_3\text{Cl}) \text{-----} Y$$

$$Y = 23.33\%$$

As percentagens de perda de massa obtidas experimentalmente, assim como calculadas e os intervalos de temperatura envolvidos em cada etapa de decomposição da amostra 4 modificada são mostrados na Tabela 10.

Tabela 10: Resultados da amostra 4 modificada obtidos experimentalmente comparados com os calculados.

Evento térmico	Intervalo de temperaturas °C	% Perda de massa experimental	% Perda de massa calculada
1°	216 - 345 °C	62.3%	60.44%
2°	529 – 720 °C	26.6%	23.33%

Como podemos observar na Tabela 10, os valores da percentagem de perda de massa calculada são próximos aos valores de percentagem de perda de massa experimental, contudo, isso confirma as estruturas dos fragmentos sugeridos em cada evento térmico da amostra 4 modificada.

ANEXO 3