



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MATO GROSSO DO SUL
UNIDADE DE DOURADOS
CURSO DE QUÍMICA**

**PARÂMETROS EXPERIMENTAIS E INSTRUMENTAIS
PARA DETERMINAÇÃO CONDUTOMÉTRICA DO SAL
SÓDICO DE BENTAZON EM FORMULAÇÃO COMERCIAL
DE HERBICIDA**

JOSÉ LUIZ DA SILVA

**Dourados/MS
2010**



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MATO GROSSO DO SUL
UNIDADE DE DOURADOS
CURSO DE QUÍMICA**

**PARÂMETROS EXPERIMENTAIS E INSTRUMENTAIS
PARA DETERMINAÇÃO CONDUTOMÉTRICA DO SAL
SÓDICO DE BENTAZON EM FORMULAÇÃO COMERCIAL
DE HERBICIDA**

Trabalho de conclusão de curso, apresentado ao Curso de Licenciatura em Química, Unidade de Dourados, da Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul, como requisito parcial para a obtenção do título de Licenciado em Química.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Rogério Fiorucci.

**Dourados/MS
2010**

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus e a Santo Antônio por te me protegido, me guiado e pelo dom da inteligência.

A minha mãe, pai e irmão por estar sempre ao meu lado e por ter acreditado no meu potencial.

Ao professor Dr. Antonio Rogério Fiorucci, meu orientador, por dedicar seu tempo, paciência, compreensão das minhas dificuldades e confiança depositada em mim.

Ao professor Dr. Edemar Benedetti Filho, pela amizade, ensinamentos, confiança, companherismo e por ter me indicado a fazer este trabalho de conclusão de curso com o professor Dr. Rogério.

Aos professores Dra. Cláudia, Ma. Deise Luci e Dr. Jonas pela amizade e companherismo. E a todos os demais professores por colaborarem na minha formação profissional.

Aos amigos que conquistei durante o curso de química em especial: Aline Ignês, Andréa, Persiely, Fernanda Bottega, Cícera Maria, Jader Barbosa, Rodrigo Cavalcanti, Vinicius Assis, Camila Brum, Camila Mareco, Dione Farias e Ronaldo Júnior.

Aos amigos do laboratório que convivi durante esses anos pela companhia, ajuda e descontração: Kelly, Fernando, Uendinara, Cássia, Vanessa, Cris, Juraciema, Bruno, Bruna, Denise e Amanda.

A todos amigos em especial Joice Maria, Adriana Barbosa, Adriano Caetano, Nayara, Jayme & Família, Noilma, Julio, Edson, Edilaine, Iva, Ricardo e Tayna.

A Universidade Estadual de Mato grosso do Sul e CINAm pela oportunidade de realização desta pesquisa e elaboração do presente trabalho de conclusão de curso.

A todos que confiaram em mim, meus sinceros agradecimentos.

JOSÉ LUIZ DA SILVA

DEDICATÓRIA

A minha mãe Maria Neide e ao meu pai José Costa por ter me proporcionado tudo que necessitei, pelo grandioso amor, afeto, carinho que me dão e que tenho comigo sempre, a cada momento da minha vida, pela confiança depositada em mim e por ter acreditado na realização do meu sonho e que seria capaz de vencer. Por apesar de todas as dificuldades, não pensaram em outra hipótese a não se a de me proporcionar à opção de estudo! Meu eterno agradecimento. E ao meu irmão José Leandro que me incentivo e a quem amo muito.

A meus avôs Antônio e Maria Fernandes, Luiz Marinho e em especial a minha avó Luzia Aidano (*in memoriam*) ao amor e carinho a mim oferecidos, pela admiração que sempre exerci e o exemplo de pessoa que jamais será esquecida e a quem amarei eternamente.

Aos meus primos e afilhados, Vanessa, Valéria, Igor, Itala, Kemmya, Kennedy e Keven.

Ao Professor Antonio Rogério Fiorucci, por ter me orientado durante o trabalho de conclusão de curso, e não só pelo acompanhamento na elaboração do meu trabalho, mas pela grande admiração e amizade que tenho por ele.

A meus amigos que conquistei durante esses quatro anos de faculdade, em especial Aline, Andréa, Cícera, Persiely e Fernanda, Vinicius onde construímos uma amizade que jamais será esquecida, independente de onde estivermos.

SUMÁRIO

I- RESUMO.....	vii
II- ABSTRACT	viii
III-LISTA DE TABELAS	ix
IV-LISTA DE FIGURAS	x
1. INTRODUÇÃO.....	11
1.1 Bentazon	11
1.2 Herbicida Bentazon e seus métodos de análise.....	13
1.3 Condutometria	18
1.4 Titulação condutométrica	18
2. OBJETIVOS	21
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	22
3.1 Equipamentos.....	22
3.2 Reagentes e Soluções.....	22
3.3 Titulações Condutométricas	24
3.3.1 Escolha do ácido usado como titulante	24
3.3.2 Influência da temperatura nas titulações condutométricas.....	25
3.3.3 Influência do tempo de espera para a medida de condutividade.....	25
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	26
4.1 Estudo do comportamento das soluções de ácido acético (CH_3COOH), ácido nítrico (HNO_3) e ácido clorídrico (HCl).....	26
4.3 Influência da temperatura nas titulações condutométricas	28
4.4 Influência do tempo de espera para a medida de condutividade	29
5. CONCLUSÃO.....	33
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	34

APÊNDICE	42
APÊNDICE A: Padronização por titulação potenciométrica das soluções de ácidos fortes	43
APÊNDICE B: Padronização por titulação potenciométrica da solução de hidróxido de sódio	45
APÊNDICE C: Padronização por titulação potenciométrica da solução de ácido acético	46

I- RESUMO

O bentazon (3-isopropil-1H-2,1,3 benzothiadizin-4-(3H)-ona-2,2-dióxido) é um herbicida pós-emergente é utilizado no controle de ervas que possui alta solubilidade em água e não se une às partículas do solo. Este trabalho propõe uma análise alternativa para sua detecção, através da titulação condutométrica do sal sódico de Bentazon em formulação comercial de herbicida. Os resultados indicaram que o ácido clorídrico entre os ácidos estudados se apresenta como o melhor ácido a ser utilizado como titulante com realização a temperatura de 5°C e o tempo de 90 segundos. Este conjunto de parâmetros apresenta as melhores curvas condutométricas, menor tempo para estabilização das medidas, volume de equivalência mais preciso e a concentração mais próxima da rotulada na formulação comercial fornecida pelo fabricante.

Palavras chave: bentazon, herbicida, titulação condutometrica

II- ABSTRACT

The bentazon (3-isopropyl-1H-2, 1.3 benzothiadizin-4-(3H)-one-2,2-dioxide) is a post-emergent herbicide used to control weeds that has high solubility in water and not binds to soil particles. This work proposes an alternative analysis for its detection by conductometric titration of the bentazon sodium salt in commercial formulation of herbicide. The results indicated that among acids studied hydrochloric acid is best acid to be used with titrant, along with the temperature of 5 °C and 90 s waiting time. This set of parameters provides better conductometric curves, shorter time to stabilization measures, more precise equivalence volume and concentration nearest labeled one by the manufacturer for the commercial formulation.

Keywords: *bentazone, herbicide, conductometric titration*

III-LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1: Propriedades físico-químicas do herbicida bentazon.	12
Tabela 1.2: Principais técnicas e condições de análise do herbicida bentazon.	15
Tabela 4.1: Influência da temperatura nas titulações condutométricas com HCl.	28
Tabela 4.2: Concentração do Sal Sódico de Bentazon encontrada em diferentes temperaturas.....	29
Tabela 4.3: Influência do tempo (t) nas titulações condutométricas do Sal Sódico de Bentazon com HCl em diferentes temperaturas.	30

IV-LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Fórmula estrutural do Bentazon, tautomerismo ceto-enólico e equilíbrio de ionização ácida (adaptado de: Peter, K.; Volhardt, C.; Schore, N.E. In: Organic Chemistry: Structure and Function. Freeman, New York, 1999).	11
Figura 4.1: Curvas de titulações condutométricas de 50,00 mL da amostra diluída de bentazon com diferentes soluções ácidas titulantes. Condições: diluição 1 mL:100 mL a 5 °C.	27
Figura 4.2: Curva de titulação condutométrica de 50,00 mL da amostra de bentazon com HCl. Condições: diluição 1 mL:100 mL, tempo de 90 s a 5 °C.	31

1. INTRODUÇÃO

1.1 Bentazon

Bentazon é o nome comum para o herbicida 3-isopropil-1H-2,1,3 benzothiadizin-4-(3H)-ona-2,2-dióxido. Este herbicida pós-emergente é utilizado no controle de ervas daninhas em culturas de feijão, arroz, milho, amendoim, hortelã e soja¹.

Este pesticida tem alta solubilidade em água e não se une às partículas do solo. Essas características sugerem um alto potencial de contaminação nos lençóis freáticos^{2,3} e sua capacidade de contaminar águas superficiais está na facilidade de ser carregado das plantações tratadas, e ao método de aplicação utilizado no tratamento do arroz, que pode ser aplicado diretamente na água, quanto no solo, antes da inundação da área³.

Este herbicida possui baixa permanência no solo. A partir de estudos em condições distintas da realidade brasileira sabe-se que o seu tempo de meia vida é menor do que duas semanas⁴, alcançado níveis indetectáveis no solo seis semanas após sua aplicação^{5,6}, pois o mesmo é sujeito à decomposição pelos raios ultravioletas (UV) do sol, e sofre rápida degradação por bactérias e fungos do solo⁷.

É um herbicida de contato, o que significa que só age na parte da planta onde foi aplicado e sua ação é de curta duração⁸. Comercialmente, está disponível na forma de concentrado solúvel que contém o sal sódico de bentazon, pertencente ao grupo químico benzotiazinas, altamente solúvel em água, como ingrediente ativo, e pode ser encontrado com vários nomes, entre eles, Basagran, bentazon, bentazona e bentazone.

Esta substância possui um tautomerismo ceto-enólico⁹ (Figura 1.1) e tem caráter de ácido fraco em água de acordo com suas propriedades físico-químicas descritas na Tabela 1.1.

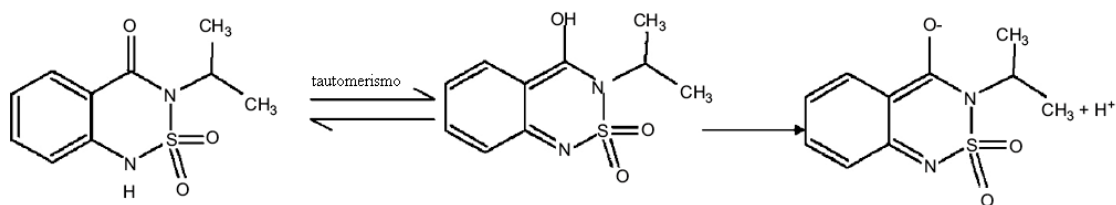


Figura 1.1: Fórmula estrutural do Bentazon, tautomerismo ceto-enólico e equilíbrio de ionização ácida (adaptado de: Peter, K.; Volhardt, C.; Schore, N.E. In: Organic Chemistry: Structure and Function. Freeman, New York, 1999).

Tabela 1.1: Propriedades físico-químicas do herbicida bentazon.

CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS	
Aparência	Puro é um cristal sólido levemente marrom, sem cheiro ¹⁰
Massa molar	240,28 g.mol ⁻¹
Solubilidade em água a 20 °C	500 mg.L ⁻¹ ¹⁷
Solubilidade em outros solventes a 20 °C (m/m)	Acetona (150,7%) e etanol (86,1%), muito solúveis: clorofórmio (18%); acetato de etila, benzeno (3,3%) e ciclohexano, pouco solúvel.
Ponto de fusão	137-139 ° C ¹⁰
Pressão de vapor a 20 °C	Desprezível: <0,46 mPa ¹⁶ ou 1,7.10 ⁻⁶ mmHg ¹¹
Constante de dissociação ácida a 24 °C	pK _a 3,3 ¹²
Coeficiente de Partição Octanol/água, K _{ow} : log K _{ow} a 22 °C	- 0,456
pH	7 ¹³
Coeficiente de adsorção	34 ⁴

O bentazon interfere na habilidade das plantas em usar a luz do sol na fotossíntese, causando danos visíveis na superfície das folhas tratadas que geralmente aparecem entre 04 a 08 hora, seguida pela morte da planta. É de uso geral, sendo classificado em relação a sua toxicidade na classe III: medianamente tóxico^{1,14}.

Este herbicida é levemente tóxico por ingestão e por absorção da pele¹⁵. A sua ingestão em altas doses por humanos causa vômito, diarreia, tremeira, fraqueza e respiração irregular ou dificuldade para respirar. É moderadamente irritante à pele, olhos e ao trato respiratório¹⁶. A irritação nos olhos causada por esse material desaparece depois de aproximadamente uma semana¹⁷. Os sintomas que ocorreram em testes com animais foram apatia, perda de coordenação, debilidade, tremeira, anorexia, vômito e diarreia¹⁸.

È ligeiramente sorvido e facilmente eliminado, principalmente pela urina. Doses entorno de 91% de 0,8 mg ministradas em ratos pelo tubo estomacal, foram eliminadas pela urina, cerca de 24 horas após a sua ingestão e menos de 1% foi eliminado nas fezes. Isso sugere que este herbicida é quase completamente absorvido no trato intestinal para a corrente sanguínea, quando ingerido¹⁹.

No estudo do consumo em longo prazo desta substância em níveis elevados por animais resulta em perda de peso excessivo e inflamação da glândula prostática¹⁹. Exposições prolongadas ou repetitivas de bentazon na pele ou nos olhos podem causar

dermatite ou conjuntivite¹⁵. Quando foram ministradas a cachorros doses de 2,5; 7,5; 25 ou 75 mg/Kg por dia, durante 13 semanas ocorreram perda de peso, saúde debilitada e inflamação da glândula prostática quando ministrada doses mais altas¹⁹.

Segundo a legislação brasileira²⁰ que estabelece o padrão de potabilidade da água para consumo humano, o valor máximo permitido para bentazon em água potável é 300 µg. L⁻¹ ($1,25 \times 10^{-6}$ mol. L⁻¹). De acordo com Diretriz de uma Comissão da Comunidade Européia (Directive 91/414/EEC)²¹, é fixado que a concentração média anual de qualquer pesticida ou de metabólito relevante não deve exceder a concentração de 0,1 µg. L⁻¹ em água subterrânea, o que equivale para o herbicida bentazon a $4,16 \times 10^{-10}$ mol. L⁻¹.

1.2 Herbicida Bentazon e seus métodos de análise

A maior parte dos trabalhos encontrados para a determinação de Bentazon utiliza-se das técnicas cromatográficas²²⁻⁴², como cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC)^{22-36, 39} e cromatografia gasosa (CG)³⁷⁻⁴².

Um número menos expressivo de trabalhos descreve o uso de eletroforese capilar^{43, 44}, análise por injeção em fluxo (FIA) com detecção por espectrometria de massa⁴⁵ e espectrofluorometria⁴⁶.

No entanto, os métodos cromatográficos exigem etapas de preparo da amostra, tais como purificação, uso de extração e micro-extração em fase sólida, tornando a análise demorada. Além da aquisição do equipamento, altos custos das análises devido à utilização de solventes de nível cromatográfico em HPLC, gases de alta pureza em CG e colunas. Estas características não tornam os métodos cromatográficos inadequados, mas justificam o desenvolvimento de novas metodologias usando outras técnicas analíticas para determinação de bentazon em amostras com matriz menos complexas nas quais altas sensibilidade e seletividade não sejam requeridas.

Como alternativa ao uso da cromatografia vem aumentando o emprego das técnicas eletroanalíticas no desenvolvimento de novos procedimentos de análise dos pesticidas⁴⁷. Dentre estas técnicas eletroanalíticas, a voltametria apresenta um maior destaque⁴⁸.

O principal benefício da voltametria é a probabilidade de se determinar diretamente a concentração de pesticidas em matrizes naturais, sem as etapas prévias de separações e pré-tratamentos necessárias nas determinações cromatográficas⁴⁹. Estas características

tornam as análises voltamétricas mais simples e mais rápidas de serem executadas que os procedimentos cromatográficos.

Outra vantagem da voltametria é a sensibilidade da técnica. Limites de detecção abaixo do nível de ppb podem ser atingidos adotando o estado de arte em instrumentação e a pré-concentração do analito sobre a superfície do eletrodo⁴⁹. Adicionalmente, a análise voltamétrica apresenta custos mais reduzidos, que incluem desde aquisição e manutenção do equipamento.

Há na literatura descrição de alguns métodos eletroanalíticos^{50,51} ou do desenvolvimento destes⁵²⁻⁵⁵ para determinação ou detecção de Bentazon como resumidos na Tabela 01.

Estes trabalhos demonstram que os métodos eletroanalíticos para a determinação de Bentazon, embora vantajosos pela sua simplicidade e custo, apresentam sensibilidade ainda insuficiente para a análise desta substância em amostras de água no nível de concentração requerido nas legislações nacional²⁰ e européia²¹.

Tabela 1.2: Principais técnicas e condições de análise do herbicida bentazon.

TÉCNICA	CONDIÇÕES DE ANÁLISE	REGIÃO LINEAR DE RESPOSTA	LD ^a	AMOSTRA	R ^b
HPLC ^c	Extração em fase sólida, MS ^d tandem, pH 3, ionização modo negativo, temperatura da coluna de 20° C e injeção de 20 µL.	1.0-500.0 µg/L	0,1µg/L e 0,4 ng/L	Água superficial e potável	56
FIA com detecção eletroquímica ^e	Potencial de oxidação de 1,10 V, pH 4,5, e um total vazão de 2,4 mL.min ⁻¹ , bombina de 30 cm e volume de 200 mL.	2,5 × 10 ⁻⁶ a 5,0 × 10 ⁻⁵ M	> 1,0.10 ⁻⁶ M	Água estuária de plantação de arroz	51
HPLC	Extração em fase sólida, gradiente, tempo de execução de 30 minutos e MS com eletrospray.	0,1-25 µg/L	1-2 ng/L	Água potável, drenagem e rio	57
CL ^f	pH 2,7, eluição e gradiente com velocidade de 1 e 0,2 mL/min, detectores de MS com eletrospray e ionização química, fase reversa, volumes de injeção amostra de 0,25 e 2,0 mL.	—	0,1 µg/L	Água	30
HPLC e CG ^g	Coluna de fase reversa, C ₁₈ de 60Å e partículas de 20-45µm, detectores de UV ^h , ECD ⁱ , e DAD ^j , , pH= 1-7.	—	100µL	Solo	58
HPLC e CG	Extração em fase solida, detector de UV para CLAE com eluição de tampão de fosfato pH 3/acetonitrila (65:35 v/v) com velocidade de 1 mL/min e volume de injeção de 50 µL e para CG-MS a injeção de amostra foi de 2 µL, temperaturas de injetor e detector de 240° C e 260° C, o forno foi aquecido a 80° C por 1 minuto e então elevou-se a temperatura 20° C/min até 160° C e depois 5° C/min até 280° C permanecendo por 5 min.	—	0,0003 µg/g	Solo	59
CL	Detecção com DAD e MS ionização eletrospray de massa. Gradiente binário metanol-ácido acético-água de 1% a 100% metanol em 0,1% de ácido acético em 40 min. Gradiente de acetonitrila e água) linear de 15% a 30% A em 20 min, 30% a 80% A em 20 a 55 min e 80 % a 100% A em 55 e 60 minutos e vazão da fase móvel de 1,0 ml / min.	—	20-100 ng	Água superficial	60
HPLC	Volume de amostra de 500 mL, pH 1, massa adsorvente de 500 mg, concentra de 20 µg/L do pesticida, vazão de 5-10 mL/min e 5 mL de solvente.	—	0,02 µg/L	Água ambiental	61
CL	Coluna de fase reversa C ₁₈ , detector de UV.	0,1-2,5 mg/L	0,05mg/L	Água de área	25

agrícola					
HPLC	Coluna C ₁₈ , detector de UV (230nm), fase móvel de metanol-água (60:40, v/v) em pH 4,6 (ácido fosfórico) e uma vazão de 0,8 mL/min.	6,4-1330,0 µg/L	<0,1g/L ou 6,4 µg/L	Resíduos aquosos	62
CL	Em pH 7, extração em fase sólida combinada com coluna cromatográfica líquida-eletrospray com detecção de ionização e espectrometria de massa acoplada.	0,025-1,5 µg/L	0,2-2 ng/L	Água superficial e estuarina.	28
CL	Fase reversa, C ₁₈ , detector de UV, eluição isocrática.	—	0,1 µg/L	Água ambiental.	31
SWV ^k	Eletrodo de carbono vítreo, potencial: +0,2 a +1,2, pH: 1,2-12,8, determinação quantitativa: tampão acetato 0,2 M de pH = 3,4.	pH = 1,2 a 3,2 (E/V) . pH = 4,2 a 9,2 (Ip/nA)	10 ⁻⁵ M	Formulação comercial	50
HPLC e CG	Filtros de diâmetro de 0,45mM de éster de celulose, fluoreto de polivinilideno e de fibra de vidro de 0,7mM. pH ácidos e neutros e detectores de massas, UV e DAD.	—	0,05 µg /L	Água mineral sintética	37
CG	ECD e massas com ionização química negativa, pH 2,4-2,6, reação de derivatização t < 15 minutos , coluna de sílica gel	Até 0,1 ng para ECD e até 0,5 ng para o detector MS	0,02-2 µg/L	Água de superfície	38
HPLC	Extração em fase sólida, C ₁₈ , pH neutro.	0,998-0,999 entre a altura de pico e a quantidade injetada.	0,02 µg/L	Água potável e subterrânea	63
HPLC	Extração com voltagem de 20 V, fase móvel metanol-água (50:50), pH 2,9 ajustado com ácido fórmico, eletrospray com MS.	0,05-5 µg/L	< 0,01 µg/L	Água ambiental.	64
HPLC	Extração em fase sólida, detector MS spray térmico, pH 1, eluição em gradiente em 55 minutos.	0,02-2 µg/L	2-4 µg/L	Água estuarina	65
HPLC	MS	---	< 0,1µg/L	Água	19
CL	Coluna de fase reversa, gradiente, detector de UV, pH 2,3-2,7.	0,11-110 µg/L	0,1 mg/L	Água ambiental	23
HPLC	Extração em fase sólida, C ₁₈ de fase reversa, detector de UV em 230 nm.	—	0,002 µg/L	Água potável	29
HPLC	Coluna de fase reversa, fase móvel de metanol-KH ₂ PO ₄ 25 mM (20:80), 0,3 mL/min, temperatura da coluna de 40° C e detector de UV em 225 nm e 245 nm.	1,22-25,62 mg/L	0,05 mg/L	Solo	33
CL e CG	Extração líquido-líquido neutra, detector UV-Vis, DNP ^l de nitrogênio e fósforo, DAD, MS por ionização com impacto de elétrons.	50 ng/L -10 µg/L	500 ng/L	Águas estuarinas	39

HPLC	Tratamento de pré-coluna com 1000 µL de NaOH 0,1M em pH 12,5.	—	0,05-0,1 µg /L	Água de superfície	34
HPLC	Coluna C ₁₈ , pH 2,8, detector de UV.	10-1500 ng	Milho: 0,02 mg/Kg Águas: 0,01 µg/L	Milho, água superficial e potável.	27
CG	Reação de derivatização com diazometamo, DNP com ionização em chama a 350° C, injetor e coluna a 170° C, gás de arraste hélio a 35 mL/min.	0,1-10,0 ng	30 ppb	Alho-poró	41
CG	Reação de derivatização com brometo de pentafluorobenzil, ECD, tempo de reação de 20 minutos a 60° C. Temperatura do injetor, coluna e detector de 250, 230 e 300° C, gás de arraste argônio-metano 95% a 60 mL/min.	0,01-6 ng	~6 pg	Solo	8
CG	Coluna A: Permaneceu em 160° C por 15 minutos, em seguida foi elevada a uma taxa de 7,5 ° C/min ate 250 °C. Coluna B: Permaneceu em 120° C por 10 minutos, em seguida foi elevada a uma taxa de 2,5° C/min ate 250 °C. A temperatura do injetor e o DI ^m foram fixadas em 265 ° C e 290° C.	—	—	Basagran	42

^aLimite de detecção. ^bReferência. ^cCromatografia líquida de alta eficiência. ^dEspectrometria de massa tandem. ^eAnálise por injeção em fluxo. ^fCromatografia líquida. ^gCromatografia gasosa. ^hDetector de ultravioleta. ⁱDetector de captura de elétrons. ^jDetector de arranjo de diodo. ^kVoltametria de onda quadrada (“SWV – square wave voltammetry”). ^lDetector seletivo de nitrogênio e fósforo. ^mDetector de ionização.

1.3 Condutometria

Esta técnica eletroanalítica baseia-se na medida da condutância (ou da condutividade) elétrica das soluções iônicas. A condutância é uma medida de corrente resultante de aplicação de uma dada força elétrica, sendo diretamente proporcional ao número de íons presentes na solução⁶⁶, que resulta da soma da contribuição individual de cada íon presente na solução. Desta forma, ela depende do número ou concentração dos íons presentes, bem como das cargas e mobilidades dos íons⁶⁷.

A condutometria direta encontra aplicação limitada na análise quantitativa em virtude do caráter não-seletivo da medida de condutância. Entretanto, a titulação condutométrica, em que a medida da condutância serve para detectar o ponto final, tem um amplo campo de aplicação⁶⁶ em titulações ácido-base e de precipitação.

As titulações condutométricas ácido-base também apresentam a vantagem de poderem ser realizadas em meio não aquoso^{68, 69}. Desta forma, deve-se considerar não somente a diminuição, ou aumento, de ionização dos ácidos, ou bases no solvente, mas também as reações ácido-base de Lewis de pares iônicos, ligações de hidrogênio, interações solvente-soluto e soluto-soluto⁶⁹.

1.4 Titulação condutométrica

Pode-se usar a medida de condutância ou de condutividade elétrica para seguir o curso de uma titulação, desde que haja uma diferença significativa na condutância específica entre solução original e o reagente ou os produtos da reação. Não é necessário conhecer a constante da cela, pois os valores relativos são suficientes para permitir a localização do ponto de equivalência. É essencial, contudo, que o espaço entre os eletrodos não varie durante a titulação^{66, 70}.

Na titulação condutométrica, o aumento ou o decréscimo da condutância estão relacionados com as variações de concentração das espécies iônicas que participam da reação envolvida. Uma série de medidas da condutância, antes e depois do ponto de equivalência, assinala o ponto final da titulação como uma descontinuidade na variação da condutância ou da condutividade⁷¹.

A adição da solução padrão ocasiona certo aumento de volume e, portanto, certo efeito de diluição que afeta a medida da condutância (ou da condutividade). O efeito de

diluição pode ser gradativamente diminuído com uso de uma solução padrão 10 a 20 vezes, pelos menos, mais concentrada do que a solução em estudo com respeito à espécie de interesse. O efeito de diluição pode ser convertido corrigido multiplicando a condutância observada pelo fator $(V + v)/V$, em que V é o volume original da solução em estudo e v , o volume total da solução padrão adicionado para cada medida⁶⁶.

Os dados de condutância obtidos em uma titulação são representados graficamente em função do volume da solução padrão para efeito de localização do ponto final. A curva de titulação resultante consiste de dois ramos distintos: o primeiro, ramo de reação, dá a variação da condutância até o ponto de equivalência; e o segundo, ramo do reagente, dá a variação após o ponto de equivalência. A interseção dos dois ramos localiza o ponto final⁶⁶.

A titulação condutométrica é aplicável a níveis de concentração relativamente baixos para métodos titrimétricos, até cerca de 10^{-4} M. As medidas de condutância com uma ponte comum podem ser feitas a uma precisão de $\pm 1\%$. Com o uso de termostato e pontes de alta precisão, a precisão pode alcançar $\pm 0,1\%$. Sob condições favoráveis, o ponto final nas titulações condutométricas é localizado com um erro relativo de aproximadamente $\pm 0,5\%$ ⁶⁶.

Em princípio, o campo de aplicação da titulação condutométrica pode ser estendido aos vários tipos de reação. Porém, a possibilidade de utilização da titulação condutométrica no campo das reações de oxidação-redução é muito limitada; em geral, estas reações se processam em presença de uma elevada concentração de íon hidrogênio, resultando assim, em uma fraca variação da condutância sobreposta a uma forte condutância de fundo. As principais aplicações da titulação condutométrica se referem às reações de neutralização, de precipitação e de formação de complexos⁶⁶.

As titulações de neutralização se prestam muito bem à técnica condutométrica em virtude das elevadas condutâncias equivalentes dos íons hidrogênio e hidróxido em comparação com as dos outros íons⁶⁶.

Entre as titulações de neutralização pode-se destacar a titulação de um sal de ácido fraco titulado com um ácido forte, onde o ânion do ácido fraco é substituído pelo ânion do ácido mais forte e o próprio ácido fraco é liberado na forma não-ionizada. Como por exemplo, a titulação de acetato de sódio com ácido clorídrico, podendo ser observado que

a primeira parte da curva é levemente ascendente, pois a condutividade iônica molar limite (λ°) do íon cloreto introduzido é algo maior do que a do íon acetato removido ($\lambda^\circ_{\text{Cl}^-} = 76,4 \text{ S.cm}^2.\text{mol}^{-1}$; $\lambda^\circ_{\text{acetato}} = 40,9 \text{ S.cm}^2.\text{mol}^{-1}$). Em virtude da ionização do ácido acético, os dados experimentais perto do ponto de equivalência são mais altos do que os correspondentes às linhas de retas⁶⁶.

Neste trabalho foi utilizada a titulação de neutralização de um sal de ácido fraco (sal sódico de bentazon), pois quando um sal de um ácido fraco é titulado com um ácido forte, o anión do ácido fraco é substituído pelo ânion do ácido mais forte e o próprio ácido fraco é liberado na forma não-ionizada⁶⁶ (neste caso, o bentazon na sua forma ácida, $\text{p}K_a = 3,3^{18}$).

2. OBJETIVOS

O objetivo principal é a determinação de parâmetros experimentais e instrumentais por titulação condutométrica do sal sódico de Bentazon em formulação comercial de herbicida.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Equipamentos

As titulações potenciométricas de padronização foram medidas com um pHmetro (MICRONAL B474) conectado a um eletrodo de vidro combinado, previamente calibrado com o uso de soluções tampão de pH 4,00 e 7,00 a 25° C e a pesagem das massas utilizadas foram efetuadas em uma balança analítica Sartorius BL260S.

As titulações condutométricas foram realizadas em uma célula termostatizada pelo uso de banho termostatizante QUIMIS DM-31. A condutividade durante a titulação foi acompanhada por meio de um condutivímetro DIGIMED DM-31 conectado a uma célula de condutividade DIGIMED DMC-010M com constante de célula (K) de 1 cm^{-1} .

Um agitador magnético HANNA HI 180 foi utilizado para homogeneização das soluções na célula termostatizada e para o estudo do tempo foi utilizado um cronometro CRONOBIO SW2018.

3.2 Reagentes e Soluções

Soluções de ácido clorídrico (HCl) $0,1\text{ mol.L}^{-1}$, ácido nítrico (HNO_3) $0,1\text{ mol.L}^{-1}$, NaOH $0,1\text{ mol.L}^{-1}$ e ácido acético (CH_3COOH) $0,1\text{ mol.L}^{-1}$ foram preparas e padronizadas.

No preparo da solução de HCl $0,1\text{ mol.L}^{-1}$, pipetou-se 17,0 mL de ácido clorídrico para um balão volumétrico de 2000 mL e avolumo-se com água destilada.

A solução de HCl foi padronizada com o padrão primário^{72, 73} tris(hidroximetil)aminometano ultra puro ($\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_3$)⁷⁴ através de titulações potenciométricas com eletrodo de vidro, onde foi pesado em torno de 0,20 g de $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_3$ para cada procedimento.

A massa pesada de $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_3$ foi diluída com água destilada suficiente para diluir toda a massa e cobrir o eletrodo, em seguida foi adicionado uma barra magnética a solução de $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_3$ e o béquer contendo a solução foi posto sobre um agitador magnético.

Em seguida, foi adicionado a uma bureta com capacidade de 25 mL a solução de HCl até completá-la e efetuou-se a titulação com incrementos de 1,00 mL até 12,00 mL, depois foi inserido incrementos de 0,50 mL até 19,00 mL e por fim, voltou-se a introduzir incrementos de 1,00 mL até 25,00 mL.

Para a solução de HNO_3 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, pipetou-se 12,8 mL de ácido clorídrico em um balão volumétrico de 2000 mL e avolumou-se com água destilada. A solução de HNO_3 foi padronizada e o tratamento dos dados foi realizado conforme o descrito para a solução de HCl .

Já para o preparo da solução de NaOH , primeiramente a água destilada utilizada foi aquecida até 100°C , para ficar livre de carbonatos ($\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^{-1}$) e após o resfriamento desta água foi preparada a solução a partir da dissolução de 8,0 g de NaOH em um balão volumétrico de 2000 mL.

Após o preparo da solução de NaOH , a mesma foi padronizada através de titulações potenciométricas com o padrão primário biftalato de potássio ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$)⁷⁵, com uma bureta com capacidade de 25 mL contendo a solução básica.

Foram pesadas massas da ordem de 0,34 g do padrão primário e dissolvidas em volume apropriado de água destilada por meio de agitação magnética que foram usadas nas titulações para padronização da solução de NaOH .

A titulação foi iniciada com a solução contida na bureta, onde se adicionou incrementos de 1,00 mL até 14,00 mL, depois incremento de 0,50 mL até 23,00 mL e por fim incrementos de 1,00 mL até 25,00 mL.

Para o preparo da solução de ácido acético $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, pipetou-se 11,4 mL de ácido acético glacial em um balão volumétrico de 2000 mL e avolumou-se com água destilada.

A padronização da solução de CH_3COOH foi realizada através da titulação potenciométrica com a solução de padrão secundário NaOH . Foi retirada uma alíquota de 10 mL da solução de CH_3COOH através de uma pipeta volumétrica e transferiu-se para um béquer, em seguida adicionou-se uma barra magnética, o béquer foi posto sobre um agitador magnético e um eletrodo foi posto dentro da solução.

Posteriormente, em uma bureta com capacidade de 25,00 mL foi adicionado a solução de NaOH até completá-la totalmente e iniciou-se a titulação com incrementos de 1,00 mL até 8,00 mL, em seguida adicionou-se incrementos de 0,50 mL até 15,00 mL e por fim incrementos de 1,00 mL foram acrescentados até 25,00 mL.

Anotou-se os valores de pH para cada procedimento realizado e posteriormente foi utilizado o programa computacional Origin 5.0 para a plotagem das curvas de titulações potenciométricas. Para obter os volumes de equivalência foi utilizada a primeira derivada

de cada uma das curvas de titulação e uma correlação dos dados segundo equações obtidas para curvas do tipo Lorenziana.

3.3 Titulações Condutométricas

Nas titulações realizadas, o banho termostaticado foi ajustado e a temperatura deixada estabilizar de acordo com cada temperatura em estudo, posteriormente foi adicionado 50 mL de uma solução da amostra diluída da formulação comercial (Basagran, Basf) na célula termostaticada.

A célula de condutividade foi posta dentro da célula termostaticada e em contato com a solução amostra. A solução da amostra diluída da formulação comercial foi preparada pela diluição da amostra (5,00 mL) com água destilada em balão volumétrico de volume de 500 mL.

Previamente a execução da titulação, a cela de condutividade foi calibrada usando uma solução DIGIMED padrão de KCl com condutividade de $1412 \mu\text{S cm}^{-1}$ a 25°C e posteriormente o condutivímetro foi configurado com temperatura de referência (para compensação automática de temperatura) idêntica a temperatura em estudo e a qual o banho foi ajustado.

Através de uma bureta com capacidade para 25,00 mL foi adicionado o titulante até sua capacidade total, sendo adicionados incrementos de 1,00 mL até 25,00 mL na célula termostaticada, esperou-se estabilizar a condutividade a cada incremento, anotou-se a condutância.

Os valores de condutividade foram tratados através do programa computacional Origin 5.0 para a plotagem das curvas de titulações condutométricas. Primeiramente foram corrigidos de acordo com a fórmula $(v + 50 \text{ mL}/50 \text{ mL})$, onde v = volume de cada incremento, 50 mL o valor da amostra adicionada na célula termostaticada.

3.3.1 Escolha do ácido usado como titulante

Os ácidos escolhidos são soluções padrões de ácido clorídrico (HCl), ácido nítrico (HNO_3) e ácido acético (CH_3COOH), isto se deve ao fato dos mesmos serem facilmente padronizados, bastante disponíveis em laboratórios químicos e baratos.

Por se tratar de titulações condutométricas ácido-base, foram escolhidos dois ácidos fortes (HCl e HNO₃) e um ácido fraco (CH₃COOH), devido à condutância equivalente das suas espécies em soluções aquosas serem diferentes.

3.3.2 Influência da temperatura nas titulações condutométricas

Para determinação da melhor temperatura a ser utilizada nas titulações condutométricas do sal sódico de bentazon presente na formulação comercial foram realizadas seis titulações com alíquotas de 50,00 mL do sal retiradas de uma solução preparada a partir da diluição de 5,00 mL do sal com água em um balão volumétrico de 500 mL sendo utilizado como titulante a solução de HCl 0,1092 mol.L⁻¹.

Todas as titulações foram realizadas em uma célula termostatzada pelo uso de banho termostatzado e as temperaturas estudadas variaram entre 5,0 °C e 45,0 °C em intervalos de 10 °C e o tempo de estabilização adotado neste estudo foi o necessário para estabilizar o sinal de condutividade após cada incremento de volume.

3.3.3 Influência do tempo de espera para a medida de condutividade

No estudo proposto, foram analisados os tempos de 15, 20, 25, 30, 60 e 90 segundos (s), para verificar o melhor tempo a ser utilizado nas titulações condutométricas, sendo realizadas em triplicatas as titulações condutométricas de alíquotas de 50,00 mL retiradas de uma solução preparada a partir da diluição de 5,00 mL do sal sódico de bentazon em um balão volumétrico de 500,0 mL, cujos titulantes utilizados foram soluções de HCl 0, 1057 mol.L⁻¹ e de HCl 0, 1027 mol.L⁻¹, respectivamente, para os tempos de 15, 20 e 25 segundos e os tempos de 30, 60 e 90 segundos.

Para realização das titulações condutométricas, inicialmente foi adicionado 2,00 mL da solução de HCl na célula termostatzada com a finalidade de iniciar a precipitação do bentazon na forma ácida, e se esperou a medida de condutividade estabilizar durante 02 minutos após o primeiro incremento de volume para não prejudicar a linearidade da reta do ramo da reação e posteriormente foram inseridos incrementos de 2,00 mL do ácido durante a titulação para obtenção das curvas.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Estudo do comportamento das soluções de ácido acético (CH_3COOH), ácido nítrico (HNO_3) e ácido clorídrico (HCl).

Para os estudos com as titulações condutométricas, foi necessário o preparo e a padronização das soluções de ácido acético (CH_3COOH), ácido clorídrico (HCl), ácido nítrico (HNO_3) e hidróxido de sódio (NaOH), todas com concentração de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

As soluções de HCl e HNO_3 foram padronizadas por titulação potenciométrica com eletrodo de vidro em triplicata. O tratamento estatístico e gráfico dos dados é mostrado em detalhes no apêndice A. O desvio padrão relativo (RSD) na determinação das concentrações não foi superior a 1,0087 % e 0,0960 % para as soluções de HCl e HNO_3 , respectivamente.

De modo semelhante às soluções de NaOH e CH_3COOH foram padronizadas através de titulação potenciométrica com eletrodo de vidro em quadruplicata. O RSD nestas determinações não foram superior a 0,1149 % e 0,1947 % para as soluções de NaOH e CH_3COOH . O tratamento estatístico e gráfico dos dados é mostrado em detalhes no apêndice B e C.

4.2 Estudo para determinação do ácido utilizado com titulante.

Para determinação do melhor ácido a ser utilizado nas titulações condutométricas foram realizadas cinco titulações com cada um dos ácidos padronizados. Essas titulações foram realizadas para estudar a viabilidade da determinação do sal sódico de bentazon (3-isopropil-1H-2,1,3 benzothiadizin-4-(3H)-ona 2,2-dióxido) presente na formulação comercial (Basagran, Basf) com soluções padronizadas de ácido acético (CH_3COOH) $0,0901 \text{ mol.L}^{-1}$, ácido nítrico (HNO_3) $0,0938 \text{ mol.L}^{-1}$ e ácido clorídrico (HCl) $0,1092 \text{ mol.L}^{-1}$ na temperatura de 5°C conforme método proposto por MARCHESIN *et al*⁷⁶, com o intuito de se determinar a solução de ácido que resultava em determinações titulométricas com valor determinado de concentração mais próxima da concentração fornecida pelo fabricante e curvas de titulação com melhores características analíticas.

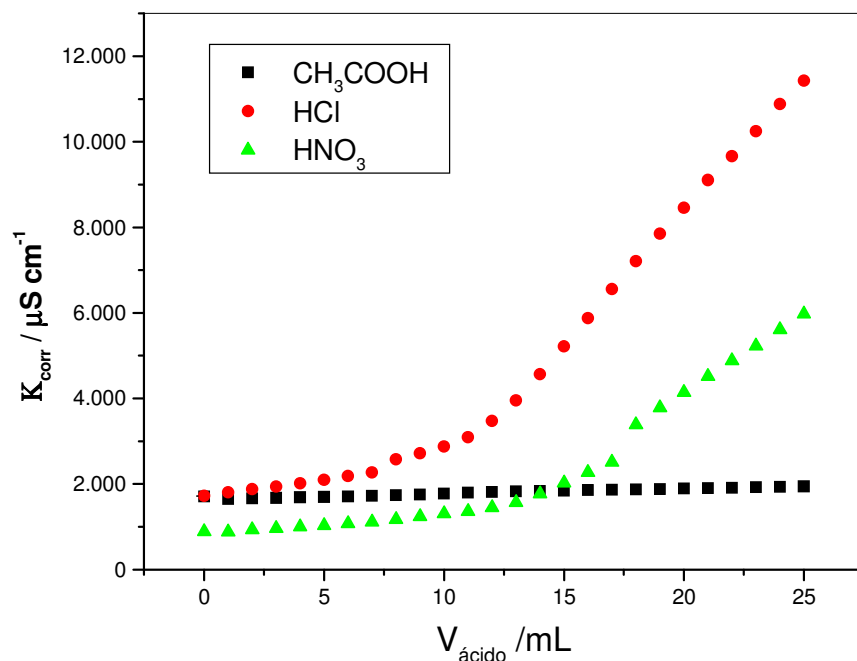


Figura 4.1: Curvas de titulações condutométricas de 50,00 mL da amostra diluída de bentazon com diferentes soluções ácidas titulantes. Condições:

Quando comparamos as curvas das titulações condutométricas de diferentes ácidos na Figura 4.1, podemos observar que o HCH_3COO não apresenta diferença na inclinação da reta, pois a reação entre este ácido e o bentazon sódico não ocorre de forma estequiométrica. Este fato ocorre devido ao bentazon ácido ser um ácido mais forte que o acético, e conseqüentemente, o íon acetato tem de ser uma base mais fraca que o íon bentozoato (Benz^- , base conjugada do bentazon ácido). Esta hipótese se baseia nos valores do logaritmo da constante de ionização ácida (pK_a) que são de 4,7 para o ácido acético e de 3,3 para o Bentazon na forma ácida. Esta hipótese não foi considerada inicialmente porque um método de extração de bentazon na sua forma ácida de formulações comerciais contendo sal sódico de bentazon utiliza como ácido para precipitação o ácido acético⁵⁰.

No caso de ácidos fortes, como o HCl e o HNO_3 , a condutividade varia no ramo da reação devido ao íon Benz^- ser substituído com a adição de ácido forte por uma espécie que conduz mais que ele (íon cloreto ou íon nitrato). Na comparação entre os dois titulantes, o ácido que tem ânion com maior condutividade iônica molar gerará um ramo de reação com maior declividade.

Desta forma, pode-se verificar uma inclinação maior para o íon cloreto que apresenta uma condutividade equivalente limite⁷⁰ de 76,4 S.cm².mol⁻¹, enquanto o íon nitrato tem 71,4 S.cm².mol⁻¹. Já no ramo do reagente, o aumento da condutividade é justificado pelo excesso de H⁺ que possui uma condutividade equivalente limite de 349,8 S.cm².mol⁻¹.

4.3 Influência da temperatura nas titulações condutométricas

Primeiramente foram realizadas as titulações com as temperaturas de 5 °C e 45 °C, para verificar a cinética reacional de precipitação do bentazon na forma ácida. Na Tabela 4.1 pode ser verificada a diminuição do volume de equivalência com o aumento da temperatura.

Já a linearidade expressa pelos valores de fator de correlação linear (r) das retas da curva de titulação condutométrica antes e após o ponto de equivalência, ou seja, o r (ramo da reação) e o r (ramo do reagente) diminuem, afastando-se de 1 com o aumento da temperatura.

Este fato pode ter ocorrido devido a condutância equivalente de cada incremento de HCl adicionado ao meio reacional ser afetada pela falta de estabilidade do ambiente, influenciando diretamente no tempo necessário para estabilização e na linearidade das retas da curva de titulação condutométrica que se apresentam melhores na temperatura de 5,0 °C.

Tabela 4.1: Influência da temperatura nas titulações condutométricas com HCl.

T /°C	r (ramo da reação)	r (ramo do reagente)	V _{eq} /mL	$\alpha / ^\circ$	RSD%
05	0,99632	0,99976	10,87	139	2,03
15	0,99561	0,99972	10,56	138	0,10
25	0,98909	0,99950	9,95	139	1,68
35	0,99199	0,99908	10,22	140	1,73
45	0,98518	0,99858	10,04	141	5,86

A temperatura tem forte influencia na determinação da massa e concentração de bentazon e pode ser observado na Tabela 4.2 que o volume de equivalência médio diminui com o aumento da temperatura. Assim, como a concentração de bentazon também diminui, por ser dependente do volume de equivalência. Desta forma, a análise das curvas de

titulações indicou que o uso de temperaturas maiores que 45 °C não seria viável, pois com o aumento da temperatura, as concentrações determinadas pelos volumes de equivalência são menores do que aquelas encontradas em temperaturas baixas e mais discrepantes do valor rotulado pelo fabricante da formulação.

Tabela 4.2: Concentração do Sal Sódico de Bentazon encontrada em diferentes temperaturas.

T/ °C	V _{eq médio} / mL ⁻¹	m _{bentazon} / g	[Bentazon] / g.L ⁻¹
5,0	10,87 ± 0,22	2,8534	570,7
15,0	10,59 ± 0,01	2,7786	555,7
25,0	9,95 ± 0,17	2,6124	522,5
35,0	10,22±0,13	2,6830	536,6
45,0	10,04±0,17	2,6342	526,8

Neste estudo ficou evidente que a melhor temperatura a ser utilizada na determinação condutométrica do bentazon na forma de sal foi à temperatura de 5,0 °C. Esta possibilitou as melhores linearidades, tanto no ramo da reação quanto no ramo do reagente. Ainda apresentou os maiores volumes de equivalência e de concentração por apresentarem um meio reacional mais propício e um menor tempo de estabilização para cada incremento de HCl adicionado ao meio.

Portanto, as temperaturas mais altas não são satisfatórias para determinação do bentazon na forma de sal, por apresentarem menores linearidades nos ramos da reação e do reagente, além de apresentarem menores pontos de equivalência e concentração. Isto pode ser devido ao fato de necessitarem de um maior tempo para estabilização para as medidas de condutância de cada incremento de ácido adicionado e, conseqüentemente, em potencial, favorecerem a degradação fotoquímica do bentazon. Desta forma, as temperaturas menores são as melhores para determinação do sal sódico de bentazon em solução com água e foram adotadas em estudos posteriores.

4.4 Influência do tempo de espera para a medida de condutividade

Apesar da melhor temperatura para determinação do sal sódico de bentazon em solução aquosa ser em 5,0 °C conforme estudo anterior, o estudo da influência o tempo de espera para medidas de condutividade foi realizado nas demais temperaturas para confirmar

se a temperatura de 5,0 °C seria a mais indicada na metodologia desenvolvida para determinação do sal sódico de bentazon usando titulações condutométricas com HCl.

Com os dados obtidos nestas titulações foram adquiridas as médias com os respectivos desvios padrões em cada temperatura e tempo de espera da medida após incremento de volume apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3: Influência do tempo (t) nas titulações condutométricas do Sal Sódico de Bentazon com HCl em diferentes temperaturas.

T/ °C	t (s)	r (ramo da reação)	r (ramo do reagente)	n _{HCl} /mmol	[Bentazon] g.L ⁻¹	RSD%
05	15	0,99581	0,99637	1,129	542,4	3,16
	20	0,95598	0,99971	1,111	534,0	2,40
	25	0,99474	0,99978	1,147	551,2	2,04
	30	0,99932	0,99914	1,161	540,5	2,72
	60	0,99822	0,99844	1,134	544,9	2,68
	90	0,99983	0,99886	1,174	564,1	2,73
15	15	0,98132	0,99978	1,102	529,5	6,01
	20	0,98679	0,99923	1,112	537,3	2,31
	25	0,99364	0,99967	1,099	522,8	0,30
25	15	0,96665	0,99987	1,055	506,8	3,20
	20	0,95847	0,99976	1,109	532,9	2,34
	25	0,96668	0,99947	1,101	528,9	2,82
35	15	0,97844	0,99909	1,063	510,8	15,98
	20	0,96630	0,99982	1,123	539,5	12,56
	25	0,94713	0,99984	1,084	520,8	7,08
45	15	0,99629	0,99932	1,122	539,1	12,22
	20	0,99796	0,99966	1,176	464,9	9,09
	25	0,99308	0,99971	1,144	549,7	6,68

Na Tabela 4.3, é observada uma forte tendência de aumento da repetibilidade (menor RSD) com maiores tempos de espera em todas as temperaturas, exceto a 25,0 °C. Adotando tempos de 25 s nas duas temperaturas mais elevadas ou de 15 s em qualquer temperatura, os valores de RSD não são aceitáveis para um método titrimétrico.

Assim como nos estudos realizados anteriormente, a melhor repetibilidade dos volumes de equivalência e a menor discrepância entre a concentração determinada e

rotulada ocorrem para medidas com temperatura de 5,0 °C. A melhor linearidade dos ramos da reação também ocorre nesta temperatura com tempos de 15 e 25 s.

Esta tendência pode ser observada na Tabela 4.3, onde é demonstrada uma relação evidente entre a concentração e o tempo para registro da condutividade após inserção de cada incremento de titulante. Através desta relação é possível afirmar que em tempos maiores pode-se chegar mais próximo da concentração fornecida pelo rotulo do produto, em outras palavras, o tempo é determinante no volume de equivalência e, portanto, na determinação da concentração do sal, pois o mesmo propicia uma melhor estabilização do meio reacional e do sinal da medida de condutividade.

Para este estudo, o tempo de 90 s é mais apropriado para realização das titulações condutométricas do sal sódico de bentazon em solução aquosa com HCl. Esta afirmação pode ser justificada pelos dados analisados na Tabela 4.4 e da Figura 4.2 que indicam melhores resultados para este tempo na temperatura de 5,0 °C, devido às curvas apresentarem as retas do ramo de reação e do reagente com melhores linearidades, propiciando um volume de equivalência mais preciso e também obter uma concentração mais próxima da rotulada da formulação comercial.

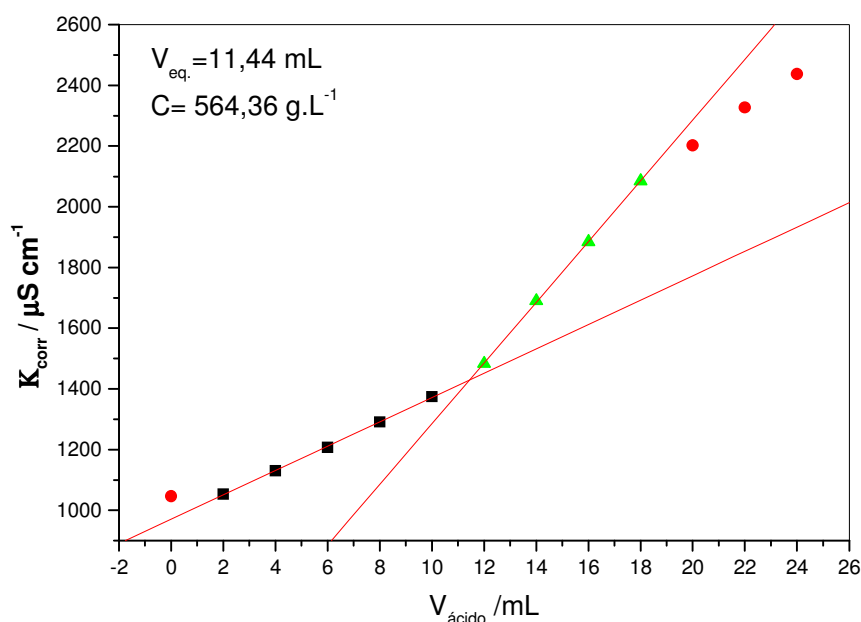


Figura 4.2: Curva de titulação condutométrica de 50,00 mL da amostra de bentazon com HCl. Condições: diluição 1 mL:100 mL, tempo de 90 s a 5 °C.

O valor da concentração determinado por este método pode estar diferente da rotulada pelo fabricante. Este fato pode ser devido à formulação comercial estudada estar próxima de sua data de validade, o que sugere que o herbicida sofreu degradação ao longo do seu prazo de validade durante os estudos.

5. CONCLUSÃO

Os resultados indicaram que o melhor ácido a ser utilizado como titulante na determinação condutométrica do sal sódico de Bentazon em formulação comercial de herbicida é o ácido clorídrico, pois o mesmo apresentou as melhores curvas para o ramo da reação e do reagente, fornecendo curvaturas mais precisas na determinação do volume de equivalência.

Através dos estudos também foi possível evidenciar que a temperatura de 5,0 °C apresentou-se como a mais indicada para as determinações da concentração do sal, sendo observada uma maior linearidade nas curvas condutométricas, necessitando de um tempo menor para estabilização das medidas.

Quanto ao tempo de espera adotado para realização das medidas de condutividade nas titulações, o que se apresentou melhor foi o tempo de 90 s, pois o mesmo é responsável por melhores resultados na determinação dos volumes de equivalência e conseqüentemente maiores valores para a concentração do sal, aproximando-se da rotulada na formulação comercial.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/legis/portarias/10_85.htm>. Acessado em 05 de novembro de 2010.
2. U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. *Health Advisory Summary: Bentazon. Office of Drinking Water*, Washington, DC, 1989.10-70.
3. U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. *Chemical Fact Sheet Number 64: Bentazon and Sodium Bentazon. Office of Pesticide and Toxic Substances*, Washington, DC, 1985.10-73.
4. WAUCHOPE, R. D.; BUTTLER, T. M.; HORNSBY A. G.; AUGUSTIIN BECKERS, P. W. M. and BURT, J. P. **SCS/ARS/CES Pesticide properties database for environmental decision making**. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 123: 1-157, 1992, p. 10-12.
5. WEED SCIENCE SOCIETY OF AMERICA. *Herbicide Handbook*, Seventh Edition. Champaign, IL, 1994, p. 10-59.
6. U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. *Guidance for the Reregistration of Pesticide Products Containing Bentazon as the Active Ingredient*. EPA Case Number: 182. Office of Pesticide Programs, Washington, DC, 1985, p. 10-72.
7. U.S. NATIONAL LIBRARY OF MEDICINE. *Hazardous Substances Databank*. Bethesda, MD, 1995, p. 10-9.
8. GAYNOR, J.D. & MACTAVISH, D.C. **Pentafluorobenzyl, (trifluoromethyl) benzyl, and diazomethane alkylation of bentazon for residue determination in soil by gas chromatography**. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*.V. 29, 1981, p. 626-629.
9. PETER, K., VOLHARDT, C., SCHORE, N.E. In: *Organic Chemistry:Structure and Function*. Freeman, New York, 1999.
10. KIDD, H. and JAMES, D. R., Eds. *The Agrochemicals Handbook*. Third Edition. Royal Society of Chemistry Information Services, Cambridge, UK, 1991, p. 10-2.
11. WORTHING, C.R. and WALKER, S.B. (eds.) (1987). *The Pesticide Manual - A World Compendium*. 8th ed. Thorton Heath, UK: The British Crop Protection Council, 1987, p. 63.
12. TOMLIN, C.L. (ed) (1994). *The Pesticide Manual - World Compendium*. 10th ed. Surrey, UK: The British Crop Protection Council, 1994, p. 90.

-
13. HUBER, R. and OTTO, S. **Environmental Behavior of Bentazon Herbicide**. Rev. Environ.Contam. Toxicol. V. 137, 1994, p. 111-134.
14. VIEIRA, L.M; GALDINO, S. & PADOVANI, C.R *Utilização de Pesticidas na Agropecuária dos Municípios da Bacia do Alto Taquari de 1988 a 1996 e Risco de Contaminação do Pantanal, MS, Brasil, Corumbá*: Embrapa, 2001.
15. NATIONAL INSTITUTE FOR OCCUPATIONAL SAFETY AND HEALTH. *Registry of Toxic Effects of Chemical Substances*. Cincinnati, OH, 1981-86, p. 10-23.
16. MORGAN, D. P. **Recognition and Management of Pesticide Poisonings**. Third Edition. U.S. *Environmental Protection Agency, U.S. Government Printing Office*, Washington, DC, 1982, p. 10-69.
17. U.S. NATIONAL LIBRARY OF MEDICINE. *Hazardous Substances Databank*. Bethesda, MD, 1995, p. 10-9.
18. WEED SCIENCE SOCIETY OF AMERICA. *Herbicide Handbook*, Seventh Edition. Champaign, IL, 1994, p. 10-59.
19. U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. *Health Advisory Summary: Bentazon*. Office of Drinking Water, Washington, DC, 1989, p. 10-70.
20. BRASIL, Ministério da Saúde, **PORTARIA N.º 518**, de 25 de março de 2004.
21. EUROPEAN UNION, European Commission. **Directive 91/414/EEC, Concerning the Placing of Plant Protection Products on the Market**. O J L 265/87, 27. 9. 97, 1991.
22. HOGENDOORN, E.A.; HULLS, R.; DIJKMAN, E. & HOOGERBRUGGE, R. “Microwave assisted solvent extraction and coupled-column reversed-phase liquid chromatography with UV detection Use of an analytical restricted-access-medium column for the efficient multi-residue analysis of acidic pesticides in soils”. *J. Chromatogr. A* 938(1-2): 23-33, 2001.
23. HOGENDOORN, E. A.; BRINKMAN, U.A.TH. & ZOONEN, P.V. “Coupled-column reversed-phase liquid chromatography-UV analyzer for the determination of polar pesticides in water”. *Journal of Chromatography*. 644(2): 307-314, 1993.
24. PINTO, G. M. F. & JARDIM, I. C. S.F. “Determination of bentazon residues in water by high-performance liquid chromatography validation of the method”. *J. Chromatogr. A* 846 (1-2) : 369-374,1999.
25. HOGENDOORN, E.A.; WESTHUIS, K.; DIJKMAN, E.; HEUSINKVELD, H. A.G.; BOER, A.C. D.; EVERS, E. A. I. M. & BAUMANN, R. A. “Semi-permeable surface analytical reversed-phase column for the improved trace analysis of acidic pesticides

in water with coupled-column reversed-phase liquid chromatography with UV detection Determination of Bromoxynil and bentazone in surface water". *J. Chromatogr. A* 858(1): 45-54, 1999.

26. BALINOVA, A.; **"Ion paring mechanism in the solid-phase extraction and reversed- phase high-performance liquid chromatographic determination of acidic herbicides in water". *J. Chromatogr. A* 728(1-2): 319-324, 1996.**

27. HOGENDOORN, E. A. & GOEWIE, C. E. **"Residue analysis of the herbicide cyanazine and bentazone in sugar maize and surface water using high-performance liquid chromatography and an on-line clean-up column-switching procedure". *J. Chromatogr. A* 475(2): 432-441, 1989.**

28. STEEN, R.J.C.A.; HOGENBOOM, A. C.; LEONARDS, P. E.G.; PEERBOOM, R.A.L.; COFINO, W. P. & BRINKMAN, U.A.TH. **"Ultra-trace-level determination of polar pesticides and their transformation products in surface and estuarine water samples using column liquid chromatography- electrospray tandem mass spectrometry". *J. Chromatogr. A* V. 857(1-2): 157-166, 1999.**

29. BOLINOVA, A. **"Solid-phase extraction followed by high-performance liquid chromatographic analysis for monitoring herbicides in drinking water". *Journal of Chromatography* 643(1-2): 203-207, 1993.**

30. DIJKMAN, E.; MOOIBROEK, D.; HOOGERBRUGGE, R.; HOGENDOORN, E.; SANCHO, J.V.; POZO, O. & HERNÁNDES, F. **"Study of matrix effects on the direct trace analysis of acidic pesticides in water using various liquid chromatographic modes coupled to tandem mass spectrometric detection". *J. Chromatogr. A* 926(1): 113-125, 2001.**

31. HOGENDOORN, E.A.; DIJKMAN, E. & BAUMANN, B. **"Strategies in using analytical restricted access media columns for the removal of humic acid interferences in the trace analysis of acidic herbicides in water samples by coupled column liquid chromatography with UV detection". *Anal. Chem.* 71(6): 1111-1118, 1999.**

32. CHIRON, S.; PAPILLOU, S.; HAERDI, W. & BARCELÓ, D. **"Automated on-line liquid-solid extraction followed by liquid chromatography – high-flow pneumatically assisted electrospray mass spectrometry for the determination of acidic herbicides in environmental waters". *Anal. Chem.* 67(9): 1637-1643, 1995.**

33. RASERO, F.S.; BÁEZ, M.E. & DIOS, C.G. **"Liquid chromatography analysis of bentazone in the presence of soil and some of its normal constituents, with photodiode array detection." *The Science of the Total Environment* 123/124: 57-61, 1992.**

34. GEERDINK, R.B.; GRAUMANS, A.M. B. C. & VIVEEN, J. **"Determination of phenoxyacid herbicides in water". *Journal of Chromatography* 547(1-2): 478-483, 1991.**

-
35. YU, L. Z.; WELLS, M. J. **Establishing the feasibility of coupled solid-phase extraction-solid-phase derivatization for acidic herbicides.** *J Chromatography A*. Volume 1143 (1-2): 16-25, 2007.
36. HERNÁNDEZ, F.; POZO, O. J.; SANCHO, J. V.; LÓPEZ, F. J.; MARÍN, J. M.; IBÁÑEZ, M. **Strategies for quantification and confirmation of multi-class polar pesticides and transformation products in water by LC-MS using triple quadrupole and hybrid quadrupole time-of-flight analyzers.** *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, Volume 24, Issue 7: 596-612, 2005.
37. MOUVET, C. & JUCKER, C. **“Influence of various filters on the concentration of pesticides dissolved in water”.** *Environmental Science and Technology* 31(8): 2434-2437, 1997.
38. VINK, M. & POLL, J.M.V.D. **“Gas chromatographic determination of acid herbicides in surface water samples with electron-capture detection and mass spectrometric confirmation”.** *J. Chromatogr. A* 733(1-2): 361-366, 1996.
39. DURAND, G.; BOUVOT, V. & BARCELÓ, D. **“Determination of trace levels of herbicides in estuarine waters by gas and liquid chromatographic techniques”.** *Journal of Chromatography* 607(2): 319-327, 1992.
40. GAYNOR, J.D. & TAVISH, D. C. M. **“Pentafluorobenzyl, (trifluoromethyl) benzyl, and diazomethane alkylation of bentazon for residue determination in soil by gas chromatography”.** *J. Agric. Food Chem.* 29(3): 626-629, 1981.
41. CESSNA, A. **“Gas chromatographic analysis of the herbicide bentazon in leeks”.** *J. Agric. Food Chem.* 33(1): 108-110, 1985.
42. NILLES, G.P. & ZABIK, M.J. **“Photochemistry of bioactive compounds. Multiphase photodegradation and mass spectral analysis of basagran”.** *J. Agric. Food Chem.* 23(3): 626-629, 1975.
43. NEMOTO, S. & LEHOTAY, S. J. **“Analysis of multiple herbicides in soybeans using pressurized liquid extraction and capillary electrophoresis”.** *J. Agric. Food Chem.* 46(6): 2190-2199, 1998.
44. KNAUBER, W.R.; KROTZKY, A.J. & SCHINK, B. **“Gradient gel electrophoretic characterization of humic substances and of bound residues of the herbicide bentazon”.** *Soil Biol. Biochem.* 30(7): 969-973, 1998.
45. GEERDINK, R.B. & KIENHUIS, P.G.M. **“Fast screening method for eight phenoxyacid herbicides and bentazone in water. Optimization procedures for flow-**

injection analysis-thermospray tandem mass spectrometry". *Journal of Chromatography* 647(2): 329-339, 1993.

46. SÁNCHEZ, F G.; DÍAZ, A N. & CORREA, R F. **"Spectrofluorimetric determination of the herbicide bentazone: microenvironment effects on the analytical signal"**. *Analytica Chimica Acta* 259(1): 61-66, 1992.

47. VAZ, C. M. P.; CRESTANA, S.; MACHADO, S. A. S.; MAZO, L. H. & AVACA, L. A. **Análise de pesticidas por técnicas eletroanalíticas.** CNPDIA, No 7, p.1-12, 1996.

48. GARRIDO, E. M.; DELERUE-MATOS, C.; LIMA, J. L. F. C. & BRETT, A. M. O. **Electrochemical Methods in Pesticides Control.** ANALYTICAL LETTERS. Vol. 37, No. 9, pp. 1755–1791, 2004.

49. BRETT, C.M.A. **Electrochemical sensors for environmental monitoring. Strategy and examples.** *Pure Appl. Chem.* 73 (2001) 1969.

50. GARRIDO, E. M.; LIMA, J. L. C.; DELERUE-MATOS, C. M. & BRETT, A. M. O. **Electrochemical oxidation of bentazon at a glassy carbon electrode. Application to the commercial herbicide.** *Talanta*, v.46, p.1131-1135, 1998.

51. CEREJEIRA, R. P. A. G.; DELERUE-MATOS, C.; VAZ, M. C. V. F. **Development of an FIA system with amperometric detection for determination of bentazone in estuarine waters.** *Anal Bional Chem.* V. 373, p.295-298, 2002.

52. SILVA JÚNIOR, P. R. V.; VAZ, C. M. P.; MATTOSO, L. H. C. **Determinação eletroanalítica do herbicida bentazon em eletrodo de pasta de carbono.** IN: 25ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ), 2002.

53. MARCHESIN, C. M.; FIORUCCI, A. R.; DE ARRUDA, G. J. & BENEDETTI FILHO, E. **"Desenvolvimento de uma metodologia para determinação do herbicida bentazon em formulação comercial por voltametria de onda quadrada com eletrodo de pasta de carbono"**. In: 13º Encontro Nacional de Química Analítica, 12 a 16 de setembro de 2005, Niterói: Universidade Federal Fluminense, p.346. (2005).

54. MARCHESIN, C. M.; FIORUCCI, A. R.; DE ARRUDA, G. J. & BENEDETTI FILHO, E. **"Oxidação eletroquímica de bentazon em eletrodo de pasta de carbono"**. In: XV Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, Londrina: Universidade Estadual de Londrina, ETA 35, p.392-394.

55. HEGETO, R. S; MARCHESIN, C. M.; FIORUCCI, A. R.; BENEDETTI FILHO, E. & ARRUDA, G. J. **Avaliação de diferentes tratamentos eletroquímicos do eletrodo de pasta de carbono para a detecção voltamétrica de bentazon.** In: 29ª Reunião Anual da

Sociedade Brasileira de Química, 2006, Águas de Lindóia. Química é vida: transforma a vida e preserva o ambiente. São Paulo: Sociedade Brasileira de Química, 2006. p. 94-94.

56. DEMOLINER, A.; CALDAS S. S.; COSTA, F. P.; GONÇALVES, F. F.; CLEMENTIN, R. M.; MILANI, M. R. & PRIMEL, E. G. **Development and validation of a method using SPE and LC-ESI-MS-MS for the determination of multiple classes of pesticides and metabolites in water samples.** *J. Braz. Chem. Soc.* Vol. 21, n.8, pp. 1424-1433, 2010.

57. LAGANÁ, A.; BACALONI, A.; DE LEVA, I.; FABERI, A.; FAGO, G & MARINO, A. **Occurrence and determination of herbicides and their major transformation products in environmental Waters.** *Analytica Chimica Acta.* V. 462, pp. 187–198, 2002.

58. HOGENDOORN, E. A.; HULS, R.; DIJKMAN, E. & HOOGERBRUGGE. A. **Microwave assisted solvent extraction and coupled-column reversed-phase liquid chromatography with UV detection: Use of an analytical restricted-access-medium column for the efficient multi-residue analysis of acidic pesticides in soils.** *Journal of Chromatography A.* V. 938, pp. 23-33, 2001

59. THORSTENSEN, C. W. & CHRISTIANSEN, A. **Determination of Bentazone, Dichlorprop, and MCPA in Different Soils by Sodium Hydroxide Extraction in Combination with Solid-Phase Preconcentration.** *J. Agric. Food Chem.* Vol. 49 (9), pp. 4199–4202, 2001.

60. JEANNOT, R.; SABIK, H.; SAUVARD, E. & GENIN, E. **Application of liquid chromatography with mass spectrometry combined with photodiode array detection and tandem mass spectrometry for monitoring pesticides in surface waters.** *Journal of Chromatography A.* V. 879, pp. 51–71, 2000.

61. THORSTENSEN, C. W.; LODE, O. & AGNETHE L. CHRISTIANSEN. **Development of a Solid-Phase Extraction Method for Phenoxy Acids and Bentazone in Water and Comparison to a Liquid–Liquid Extraction Method.** *J. Agric. Food Chem.*, 2000, 48 (12), pp 5829–5833.

62. PINTO, G. M. F. & JARDIM, I. C. S. F. **Determination of bentazon residues in water by high-performance liquid chromatography: Validation of the method.** *Journal of Chromatography A.* V. 846, pp. 369–374, 1999.

63. BALINOVA, A. **Ion-pairing mechanism in the solid-phase extraction and reversed-phase high-performance liquid chromatographic determination of acidic herbicides in water.** *J. Chromatography A.* V. 728, pp. 319-324, 1996.

-
64. CHIRON, S.; PAPILLOU, S.; HAERDI, W. & BARCELO, D. **Automated Online Liquid-Solid Extraction Followed by Liquid Chromatography-High-Flow Pneumatically Assisted Electrospray Mass Spectrometry for the Determination of Acidic Herbicides in Environmental Waters.** *Anal. Chem.*, 67 (9), pp 1637–1643, 1995.
65. CHIRON, S.; MARTINES, E. M. & BARCELÓ, D. **“On-line and off-line sample preparation of acidic herbicides and bentazone transformation products in estuarine waters”.** *J. Chromatograph A*. V. 665, pp. 283-293, 1994.
66. OHLWEILER, O. A. **Química Analítica Quantitativa.** 2. ed. Rio de Janeiro. Livros Técnicos e Científicos, 1978. Volume 03, Capítulo 35: Condutimetria.
67. ASSUMPÇÃO, M. H. M. T. & FATIBELLO FILHO, O. **Titulação Condutométrica para Determinação de Sacarina em Produtos Dietéticos.** 14º Simpósio Internacional de Iniciação Científica USP (SIICUSP), 2006. Disponível em: <http://www.usp.br/siicusp/Resumos/14Siicusp/691.pdf>. Acessado em 25 de maio de 2010 as 14h:30min.
68. HILLER, J. M.; MOHAN, M. S. & BRAND, M. J. **A Nonaqueous Conductimetric Titration for the Analysis of Alkaloids in Cigarette Tobacco.** *Journal of Chemical Education*. Volume 56, Number 3, March 1979.
69. GONÇALVES, M. L. S. S. **Métodos Instrumentais para análise de soluções.** 4. Ed. Lisboa. Fundação Calouste Gulbenkian, 2001. Volume único: Capítulo 8: Condutimetria a baixa e alta frequência.
70. EWING, G. W. **Métodos instrumentais de análise química;** 1. ed. Vol. 01. tradução Idel Aurora Giora Albanese lel Joaquim Teodoro de Sousa Campos – São Paulo, Edgard Blücher, 1972. p. 280-292.
71. LOURENÇÃO, B. C.; MARCOLINO-JUNIOR, L. H. & FATIBELLO-FILHO O. **Determinação Condutométrica de Captopril em Formulações Farmacêuticas Utilizando Sulfato de Cobre (II) como Titulante.** *Quim. Nova*, Vol. 31, No. 2, 349-352, 2008.
72. Padrão. Disponível em: < <http://www.ipem.sp.gov.br/5mt/medir.asp?vpro=abe>>. Acessado em 05 de novembro de 2010.
73. Padrões. Disponível em: < <http://www.ipem.sp.gov.br/5mt/met-geral.asp?vpro=padrao>>. Acesso em 05 de novembro de 2010.
74. Padrão primário, Tris-(hidroximetil)-aminometano. Disponível em: < http://www.merck-chemicals.com/brazil/tris-hidroximetil-aminometano/MDA_CHEM-102408/p_94eb.s1LTXMAAAEWwuEfVhTl>. Acessado em 05 de novembro de 2010.

75. Padrão Primário, hidrogenoftalato de potássio. Disponível em: < http://www.merck-chemicals.com/brazil/hidrogenoftalato-de-potassio/MDA_CHEM-101965/p_h3mb.s1LT2gAAAEW4uAfVhTl?WFSimpleSearch_NameOrID=+ftalato+de+pot%C3%A1ssio&BackButtonText=search+results>. Acessado em 05 de novembro de 2010.

76. MARCHESIN, C. M.; HEGETO, R. S.; FIORUCCI, A. R.; BENEDETTI FILHO, E.; ARRUDA, G. J. **Determinação condutométrica de bentazon em formulação comercial de herbicida**. 29^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química.

APÊNDICE

APÊNDICE A: Padronização por titulação potenciométrica das soluções de ácidos fortes

Tabela 01 A: Padronização de HCl e HNO₃ com tris (hidroximetil) aminometano (C₄H₁₁NO₃), MM= 121,14 g.

Titulação	V _{equivalência} (mL)	m _{tris} /g	[HCl] / mol.L ⁻¹
01	15,26	0,2019	0,1092
02	15,26	0,2019	0,1092
03	15,25	0,2019	0,1093
Média ± SD			0,1092 ± 0,0000
Titulação	V _{equivalência} (mL)	m _{tris} /g	[HCl] / mol.L ⁻¹
01	16,05	0,2019	0,1039
02	15,78	0,2021	0,1057
03	15,78	0,2020	0,1056 ₇
Média ± SD			0,1051 ± 0,0011
Titulação	V _{equivalência} (mL)	m _{tris} /g	[HCl] / mol.L ⁻¹
01	16,27	0,2022	0,1026
02	16,28	0,2027	0,1028
03	16,26	0,2023	0,1027
04	16,26	0,2021	0,1026
Média ± SD			0,1027 ± 0,0000
Titulação	V _{equivalência} (mL)	m _{tris} /g	[HNO ₃] / mol.L ⁻¹
01	17,76	0,2019	0,09385
02	17,78	0,2020	0,09367
03	17,75	0,2019	0,09381
Média ± SD			0,09378 ± 0,00009

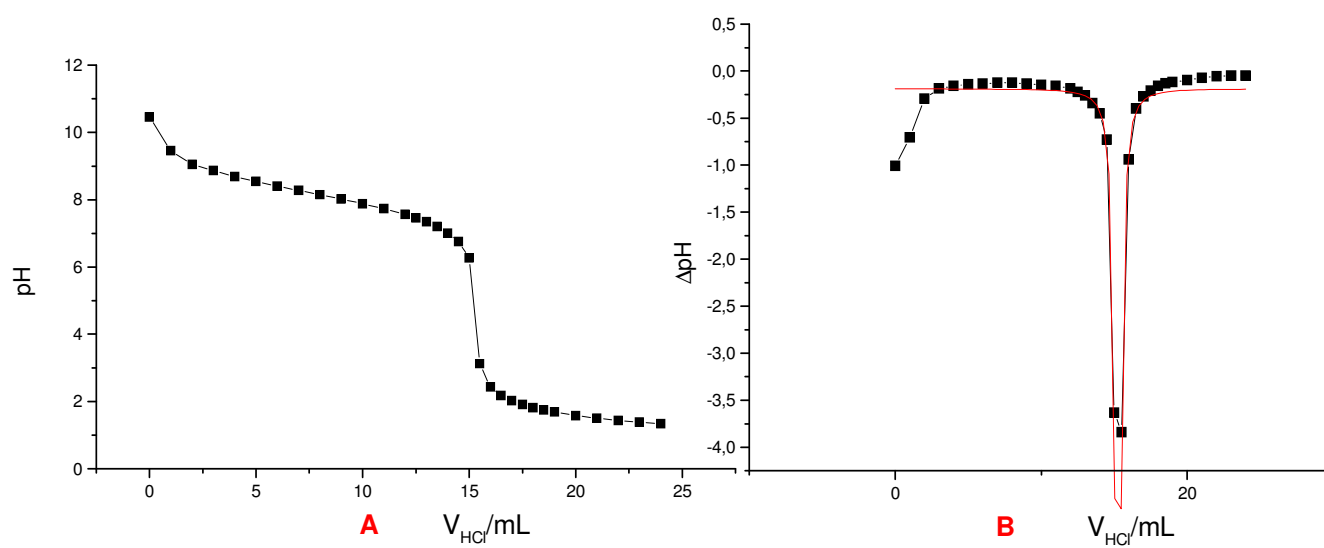


FIGURA 01A: Curva de titulação potenciométrica da massa de 0,2019g de tris(hidroximetil) aminometano ($\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_3$) com 25,00 mL de solução de ácido clorídrico (HCl) $0,10923 \text{ mol.L}^{-1}$ (A) e a primeira derivada da curva de titulação potenciométrica (B).

APÊNDICE B: Padronização por titulação potenciométrica da solução de hidróxido de sódio

Tabela 01C: Padronização de NaOH com biftalato de potássio ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$), $\text{MM}=204,22 \text{ g mol}^{-1}$.

Titulação	$V_{\text{equivalência}}(\text{mL})$	$m_{\text{biftalato}}/\text{g}$	$[\text{NaOH}] / \text{mol.L}^{-1}$
01	16,74	0,2681	0,07843
02	16,76	0,2681	0,07831
03	16,77	0,2681	0,07829
04	16,79	0,2681	0,07820
Média $\pm$ SD			$0,07831 \pm 0,00009$

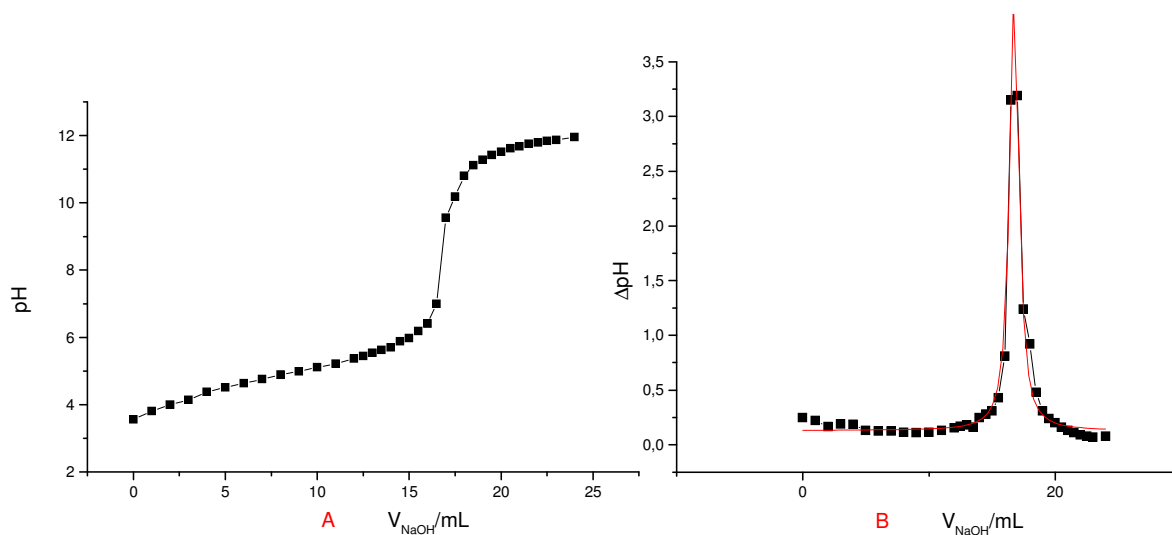


FIGURA 01C: Curva de titulação potenciométrica da massa de 0,2681g de biftalato de potássio ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$) com 25,00 mL de solução de hidróxido de sódio (NaOH) $0,078309 \text{ mol.L}^{-1}$ (A) e a primeira derivada da curva de titulação potenciométrica (B).

APÊNDICE C: Padronização por titulação potenciométrica da solução de ácido acético

Tabela 01B: Padronização de HCH_3COO com NaOH $0,07831 \text{ mol.L}^{-1}$.

Titulação	$V_{\text{HCH}_3\text{COO}}$ (mL)	$V_{\text{equivalência}}$ (mL)	$[\text{HCH}_3\text{COO}] / \text{mol.L}^{-1}$
01	10,00	12,24	0,09586
02	10,00	12,25	0,09595
03	10,00	12,27	0,09613
04	10,00	12,29	0,09628
Média $\pm$ SD			$0,09606 \pm 0,00019$

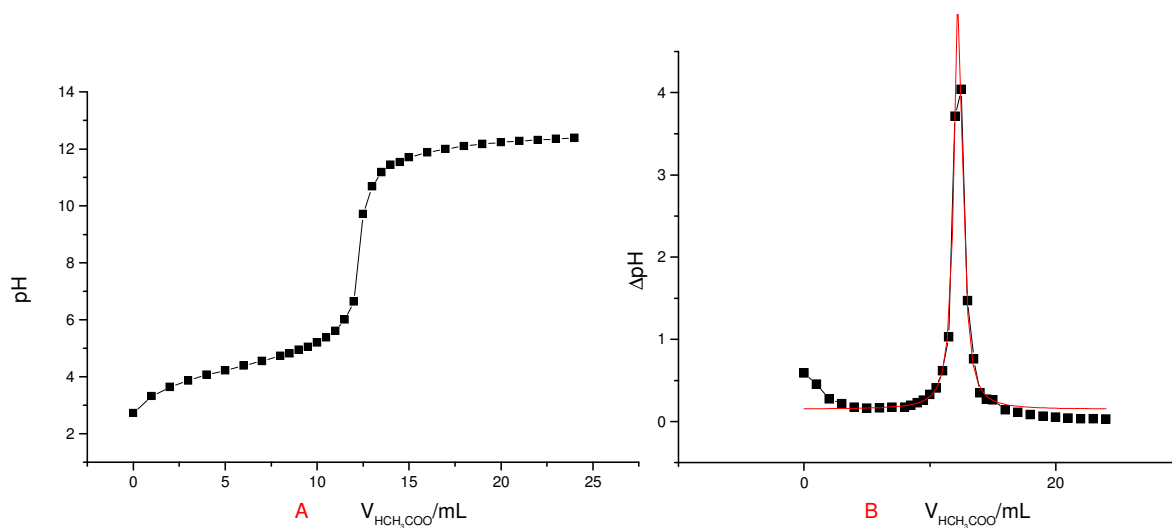


FIGURA 01B: Curva de titulação potenciométrica de 10,00 mL de ácido acético (HCH_3COO) com 25,00 mL de solução de hidróxido de sódio (NaOH) $0,078309 \text{ mol.L}^{-1}$ (A) e a primeira derivada da curva de titulação potenciométrica (B).