

Aplicação da Termografia por Infravermelho para Titulações Termométricas

Adilson Ben da Costa^{a*}, Douglas Roberto Nervo da Cruz^a, Keiti Oliveira Alessio^a, Andre Dutra Garcia^a, Katiuscia Rothmund^a, Fernando Sansone de Carvalho^b, Juliano Smanioto Barin^c, Leonel Pablo Tedesco^a

^aPrograma de Pós-graduação em Sistemas e Processos Industriais, Universidade de Santa Cruz do Sul, Av. Independência, 2293, CEP 96815-900, Santa Cruz do Sul – RS, Brasil.

^bDepartamento de Engenharia, Arquitetura e Ciências Agrárias, Universidade de Santa Cruz do Sul, Av. Independência, 2293, CEP 96815-900, Santa Cruz do Sul – RS, Brasil.

^cDepartamento de Tecnologia e Ciência dos Alimentos, Universidade Federal de Santa Maria, Av. Roraima, 1000, prédio 42, sala 3210, CEP 97105-900, Santa Maria – RS, Brasil.

Article history: Received: 27 December 2014; revised: 24 March 2015; accepted: 26 April 2015. Available online: 27 June 2015. DOI: <http://dx.doi.org/10.17807/orbital.v7i2.682>

Abstract: The aim of this study was to demonstrate the potential of the use the infrared thermography for monitoring chemical reactions. In this study a camera in the infrared was used to temperature monitoring in neutralization reactions, presenting satisfactory results to thermometric titration and determination the heat (enthalpy) of neutralization. Besides of temperature results, the camera produces a record of all the procedure used, which can be extracted thermal images for further analysis.

Keywords: infrared thermography; thermometric titration; heat of neutralization; enthalpy of neutralization

1. INTRODUÇÃO

Os métodos volumétricos são um grupo de procedimentos quantitativos desenvolvidos para a determinação de um constituinte de uma amostra, a partir de uma reação, em solução, com um reagente de concentração conhecida [1].

Dentre os métodos volumétricos, a titulação de neutralização se consagrou como um dos procedimentos mais populares da química analítica clássica, encontrando ainda hoje, vasta aplicação em laboratórios de controle de qualidade. Da mesma forma, procedimentos de titulação ácido-base são muito utilizados em aulas experimentais de química nos diferentes níveis de ensino, com o propósito de consolidar os conhecimentos sobre reações químicas ou, de forma mais aplicada, no ensino específico de química analítica.

Na titulação de neutralização, o ponto final de titulação é indicado por uma mudança brusca de pH, a qual pode ser visualizada com o auxílio de um reagente indicador ou de um eletrodo de pH. A utilização de eletrodos de pH é uma alternativa

eficiente para amostras cuja coloração pode interferir na visualização do ponto de equivalência, como em mostras de sucos [2-3]. No entanto, em amostras mais complexas, como óleos lubrificantes, produtos de petróleo e biodiesel [3-4] a vida útil destes eletrodos é sensivelmente reduzida [5].

Outro procedimento que pode ser utilizado para a identificação do ponto de equivalência de uma titulação, fundamenta-se no monitoramento da temperatura da reação. Este procedimento é denominado titulação termométrica ou entalpimétrica, pois a entalpia da reação causa uma mudança de temperatura que, quando representada em função do volume de titulante, pode ser usado para localizar o ponto final da titulação [6]. Em uma reação de neutralização o calor liberado é denominado de entalpia de neutralização, que para soluções diluídas de ácido forte e base forte tem valor determinado como $-55,84 \text{ kJ mol}^{-1}$, a 25 °C [7-8].

Na titulação termométrica, os sensores de temperatura são constituídos por termistores

*Corresponding author. E-mail: adilson@unisc.br

encapsulados em tubos de vidro e, diferentemente dos eletrodos utilizados na titulação potenciométrica, estes não têm nenhuma interação eletroquímica com os reagentes e, portanto, podem ser usados de forma contínua, praticamente sem nenhuma manutenção [5].

No entanto, ambos os procedimentos de titulação (potenciométrica ou termométrica) são invasivos, pois necessitam que o sensor esteja em contato com a amostra a ser analisada, e assim a relação entre o volume de amostra e as dimensões dos sensores é um fator determinante para a qualidade dos resultados. Além disto, em estudos com amostras oleosas, por exemplo, a necessidade de limpeza do equipamento pode conferir uma significativa morosidade ao procedimento analítico.

Neste contexto, a utilização de uma câmera de infravermelho como sensor de temperatura na titulação termométrica pode ser uma alternativa importante para o desenvolvimento de um procedimento não invasivo e que possa de ser utilizado para volumes reduzidos de amostra. A termografia por infravermelho baseia-se na medição da radiação na região do infravermelho (7.500 – 13.000 nm) emitida pela superfície de um corpo [9]. Assim, a termografia produz uma imagem da distribuição térmica, fornecendo um mapa de temperatura de um objeto, que é um diferencial importante, quando comparado a outros sensores, que fornecem informações pontuais [10].

Além da temperatura, a intensidade de radiação emitida depende da emissividade do objeto, que é um dos parâmetros mais importantes para as medições no infravermelho. Emissividade é definida como a razão entre a radiação emitida por uma superfície e a emitida por um corpo negro sob a mesma temperatura, geometria e as condições espectrais. A emissividade do corpo negro é 1, e a emissividade da superfície dos corpos reais, que depende, entre outras coisas, do tipo de material, das propriedades físico-químicas da superfície e do grau de polarização, varia de 0 a 1 [11].

Desta forma, este estudo pretende contribuir para o desenvolvimento de um sistema para titulação termométrica utilizando uma câmera de infravermelho como sensor de temperatura. Desta forma, o sistema desenvolvido foi testado em procedimentos de titulação de neutralização ácido-base, e, além disto, foi aplicado para a determinação da entalpia de neutralização.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Para o desenvolvimento deste estudo um conjunto de titulação, utilizando bureta de 25 mL e sistema de agitação com pino magnético foi montado. Ao conjunto de titulação foi introduzida uma câmera de infravermelho FLIR, modelo A35 (<http://www.flir.com>), com sensibilidade térmica menor que 0,05°C. A câmera de infravermelho foi posicionada a 20 cm do fundo do frasco de titulação, e as imagens foram registradas utilizando o software FLIR Tools+ (<http://www.flir.com>). Como frasco de titulação foi utilizado um copo descartável de poliestireno (PS) de 200 mL. A Figura 1 ilustra o sistema de titulação termométrica montado neste estudo. Os valores de emissividade foram ajustados para 0,97, conforme orientações do fabricante (<http://www.flir.com>), e os ensaios foram realizados a temperatura ambiente (24 – 25°C), e umidade relativa do ar entre 80 e 70%.

Os primeiros testes de laboratório foram desenvolvidos com o propósito de avaliar a eficiência deste sistema no monitoramento da temperatura de uma titulação termométrica de neutralização. Para isso, o sistema foi utilizado na determinação da concentração de uma alíquota de 20 mL de uma solução de hidróxido de sódio ($\cong 1 \text{ mol L}^{-1}$) utilizando, como titulante, uma solução de HCl padronizada, com concentração de $1,007 \text{ mol L}^{-1}$. A velocidade de adição do titulante foi de aproximadamente $0,1 \text{ mL s}^{-1}$, e a temperatura na superfície do meio reacional foi monitorada constantemente pela câmera de infravermelho, com velocidade de 1 frame s^{-1} . Para identificação do ponto final de titulação foi considerada a temperatura máxima detectada na superfície, a partir da qual quantidades adicionais do titulante resultam na redução da temperatura [5]. Os resultados da titulação termométrica foram comparados aos obtidos por titulação de neutralização com reagente indicador de fenolftaleína.

Posteriormente, este sistema foi utilizado para a determinação da entalpia de neutralização conforme metodologia adaptada da literatura [7], utilizando as mesmas soluções do procedimento anterior. Assim, 20 mL da solução de HCl foram adicionados a um volume igual da solução de NaOH. Cabe destacar que, como o frasco de PS é um sistema aberto, a adição do HCl foi feita de forma rápida (2 mL s^{-1}), e a temperatura média da superfície foi registrada em até 40 segundos após o início da reação, tempo suficiente para sua estabilização com o mínimo de perda de calor para o ambiente.

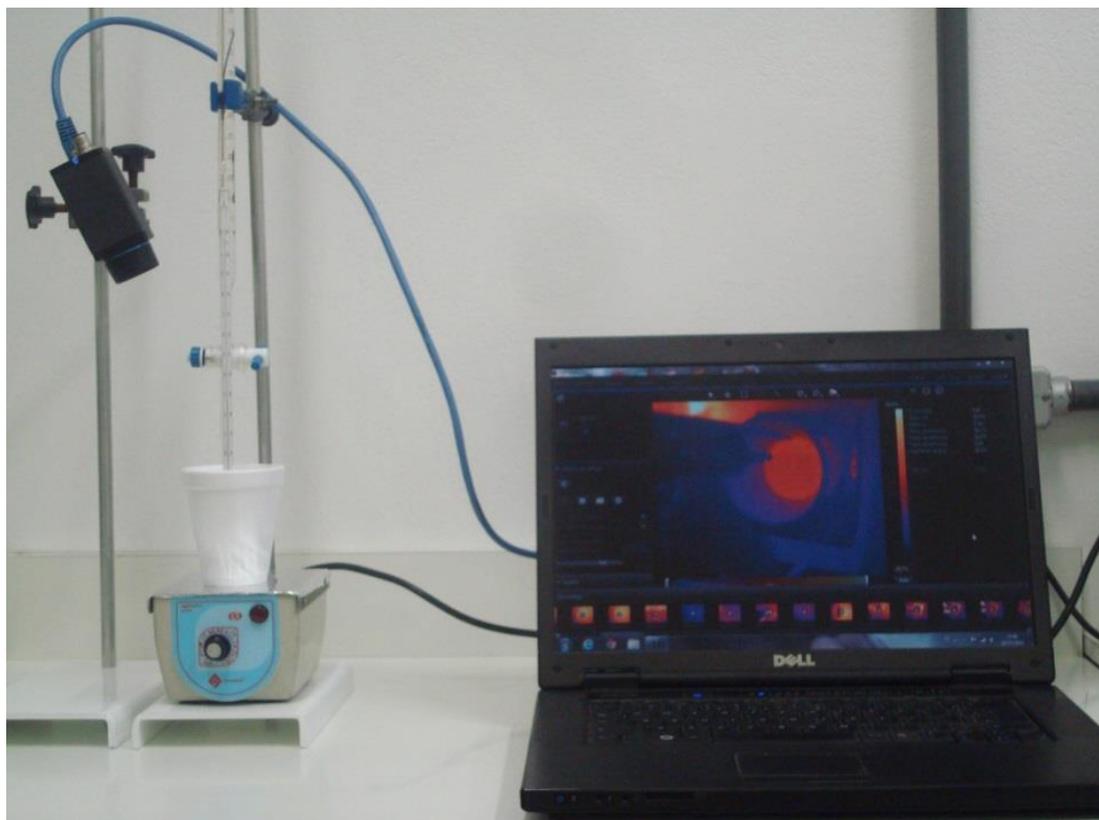


Figura 1. Sistema de titulação termométrica com câmera de infravermelho como sensor de temperatura.

Para determinar a capacidade calorífica do sistema, foi medida a temperatura superficial frasco de PS, antes (temperatura inicial) e após a (temperatura final) a adição de 100 mL de água desionizada a 50 °C, e a capacidade calorífica foi calculada conforme a Equação 1 [7]:

$$\text{Cap. calorífica} = \frac{m \times C_{H_2O} \times (T_3 - T_2)}{(T_3 - T_1)} \quad \text{Eq. 1}$$

Onde:

- m = massa de água ($m = \text{densidade} \times$

volume);

- C_{H_2O} = cap. calorífica da água (4,182 J $\text{g}^{-1} \text{°C}^{-1}$);
- T_1 = temperatura do inicial, °C;
- T_2 = temperatura da água, °C;
- T_3 = temperatura final, °C.

Após a determinação da capacidade calorífica do sistema, a entalpia de neutralização foi calculada conforme a Equação 2 [7]:

$$\Delta H = \frac{-[(C \times (T_f - T_i)) + (m_H \times C_H \times (T_f - T_H)) + (m_{OH} \times C_{OH} \times (T_f - T_{OH}))]}{n_{mOH}} \quad \text{Eq. 2}$$

Onde:

- C = capacidade calorífica do sistema (Eq. 1)
- C_H e C_{OH} = capacidades caloríficas específicas da solução ácida e da solução básica, respectivamente, consideradas como sendo igual ao calor específico da água (4,182 J $\text{g}^{-1} \text{°C}^{-1}$);
- T_H = temperatura inicial da solução ácida;
- T_{OH} = temperatura inicial da solução básica;
- T_i = temperatura inicial do frasco de PS;
- T_f = temperatura final da reação;
- n_{mOH} = quantidade de matéria da base na solução;
- m_{HX} = massa da solução ácida;
- m_{OH} = massas da solução básica.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos no procedimento de titulação termométrica de cinco alíquotas de 20 mL de uma solução de hidróxido de sódio podem ser

observados na Figura 2.

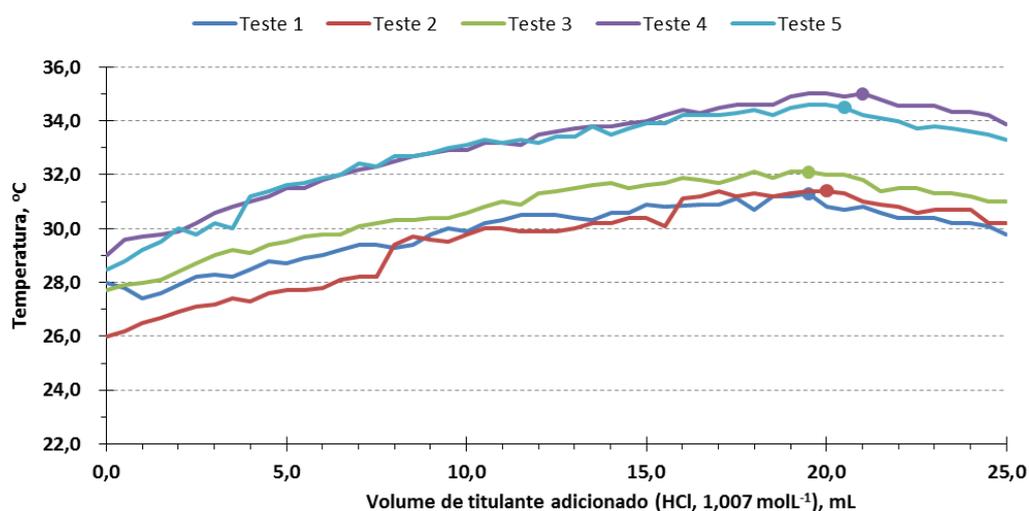


Figura 2. Curvas de titulação termométrica para 5 alíquotas de 20 mL de uma solução de hidróxido de sódio ($\cong 1 \text{ mol L}^{-1}$). Os pontos marcados indicam a temperatura máxima obtida em cada titulação.

O ponto final de titulação foi identificado como a temperatura máxima obtida em cada procedimento, a partir da qual qualquer adição extra do titulante produz uma redução da temperatura [5].

Desta forma, nos cinco procedimentos de aos resultados obtidos utilizando o reagente indicador de fenolftaleína para visualização ponto final de titulação ($1,025 \pm 0,020 \text{ mol L}^{-1}$).

A Figura 3 apresenta uma sequência de imagens capturadas durante a titulação termométrica (vista superior), onde se observa o frasco de PS com 20 mL de solução de NaOH ($1,012 \text{ mol L}^{-1}$), posicionado sobre um agitador magnético. Na parte superior das figuras é possível identificar a ponta de bureta utilizada para adição do titulante. Durante o procedimento de titulação a temperatura máxima dentro da circunferência foi registrada pelo software FLIRTool+ e a planilha de resultados foi posteriormente exportada para o MSExcel®.

titulação foram consumidos, 19,5, 20,0, 19,5, 21,0 e 20,5 mL do titulante, respectivamente. Assim, a concentração da solução de hidróxido foi determinada como $1,012 \pm 0,032 \text{ mol L}^{-1}$, não apresentando diferenças significativas ($P < 0,01$) quando comparada

Na Figura 3A observa-se o início da titulação, cuja temperatura máxima foi determinada como $26,8^\circ\text{C}$, e que se eleva gradativamente com a adição do titulante. A Figura 3B apresenta o instante em que uma gota do titulante foi adicionada, produzindo um aumento de temperatura no centro do frasco, a qual é rapidamente dissipada para o restante da solução, como pode ser observado na Figura 3C, capturada dois segundos após. A última imagem, Figura 3D, capturada após o ponto equivalência, permite identificar que a adição de titulante produz o resfriamento da solução, indicando o final da reação.

Os resultados da determinação capacidade calorífica do sistema de titulação termométrica podem ser observados na Tabela 1.

Tabela 1. Resultados produzidos na determinação da capacidade calorífica do sistema de titulação termométrica desenvolvido.

Parâmetros	Teste 1	Teste 2	Teste 3	Teste 4	Teste 5
Capacidade calorífica da água, $\text{J g}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$	4,182	4,182	4,182	4,182	4,182
Densidade da água, g mL^{-1}	0,986	0,986	0,986	0,986	0,986
Volume de água, mL	100	100	100	100	100
Temperatura do frasco de PS, $^\circ\text{C}$	30,4	30,2	30,2	28,8	28,6
Temperatura da água, $^\circ\text{C}$	50,5	51,0	50,4	52,7	51,6
Temperatura do frasco de PS com água, $^\circ\text{C}$	48,2	48,7	48,2	50,0	48,9
Capacidade calorífica do sistema, $\text{J }^\circ\text{C}^{-1}$	53,28	51,26	50,40	52,52	54,84

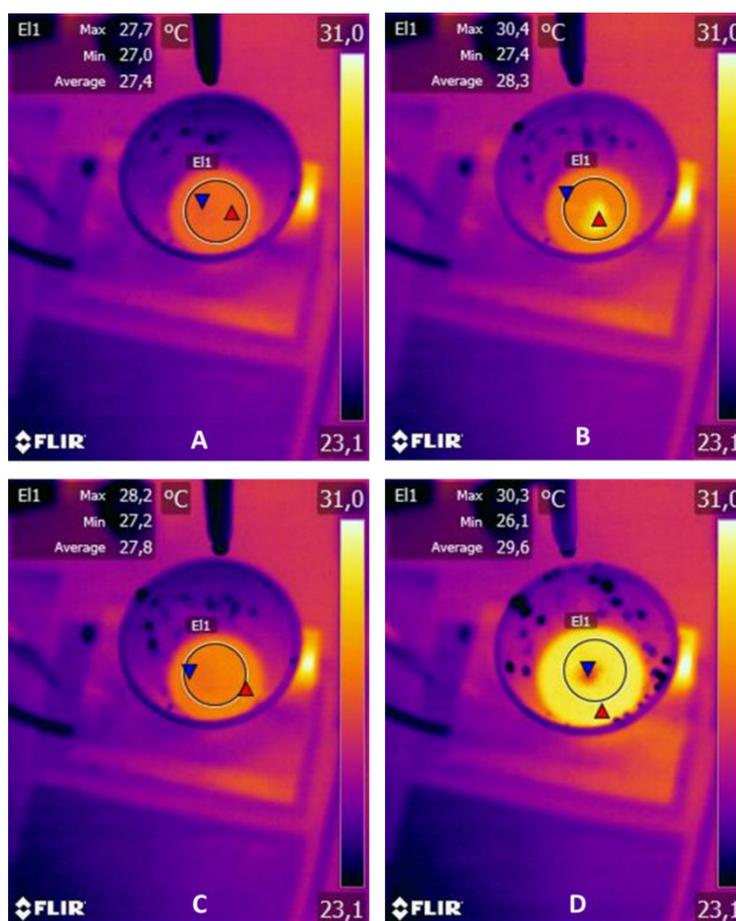


Figura 3. Sequência de imagens capturadas durante a titulação termométrica (vista superior). A) Início da titulação; B) Efeito na temperatura pela adição de uma gota da solução de HCl; C) Dissipação da temperatura, dois segundos após a adição de uma gota da solução de HCl; e D) Ponto final de titulação. As setas azul e vermelha indicam locais de temperatura mínima e máxima, respectivamente.

Os resultados obtidos permitiram determinar um valor médio para a capacidade calorífica de $52,46 \pm 1,74 \text{ J } ^\circ\text{C}^{-1}$, indicando uma sensibilidade superior a obtida por outro sistema, utilizando termômetro contendo álcool [7] cujo valor foi da ordem de $63,4 \text{ J } ^\circ\text{C}^{-1}$. No entanto, é importante salientar que este sistema é aberto, e estes valores de capacidade

calorífica podem ser alterados significativamente se o tempo de reação for prolongado. A Figura 4 apresenta o típico comportamento da temperatura (média, máxima e mínima) em função do tempo de reação, onde se observa um nítido decréscimo dos valores de temperatura após 50 segundos do início da reação.

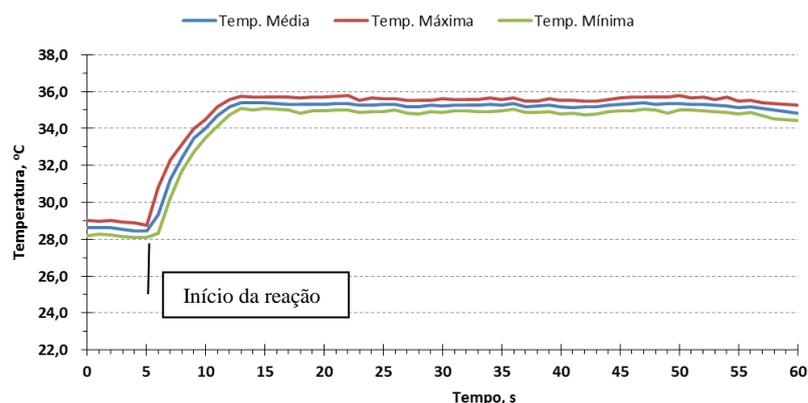


Figura 4. Resultados típicos do monitoramento de temperatura para determinação da capacidade calorífica.

A Tabela 2 apresenta os resultados obtidos na determinação da entalpia de neutralização de seis alíquotas de 20 mL de solução de hidróxido de sódio com 20 mL de solução de ácido clorídrico.

Os resultados obtidos determinaram um valor médio de entalpia de neutralização de $-58,34 \pm 1,96 \text{ kJ mol}^{-1}$, apresentando um erro $-2,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ em relação ao valor teórico, de $-55,84 \text{ kJ mol}^{-1}$ [8], e semelhante aos apresentados em outros estudos [7, 12].

Tabela 2. Resultados de entalpia de neutralização para as seis alíquotas da solução de hidróxido de sódio.

Parâmetros		Teste 1	Teste 2	Teste 3	Teste 4	Teste 5	Teste 6
Solução de HCl	Concentração, mol/L	1,007	1,007	1,007	1,007	1,007	1,007
	Volume, mL	20	20	20	20	20	20
	Densidade, g mL ⁻¹	1,017	1,017	1,017	1,017	1,017	1,017
	m, massa da solução, g	20,34	20,34	20,34	20,34	20,34	20,34
	Temperatura inicial da solução, °C	23,6	27,8	28,0	23,5	28,8	29,0
Solução de NaOH	Concentração, mol L ⁻¹	1,012	1,012	1,012	1,012	1,012	1,012
	Volume, mL	20	20	20	20	20	20
	Densidade, g mL ⁻¹	1,068	1,068	1,068	1,068	1,068	1,068
	Massa da solução, g	21,36	21,36	21,36	21,36	21,36	21,36
	Temp. inicial da solução, °C	27,6	27,6	27,0	27,6	29,9	29,9
	Capacidade calorífica do sistema, J °C ⁻¹	52,46	52,46	52,46	52,46	52,46	52,46
	Capacidade calorífica da água, J g ⁻¹ °C ⁻¹	4,182	4,182	4,182	4,182	4,182	4,182
	Temperatura inicial do sistema, °C	23,6	23,6	29,1	23,9	29,9	31,1
	Temperatura final do sistema, °C	30,5	31,6	33,1	30,4	34,8	35,0
	Quantidade da base, mol	0,0201	0,0201	0,0201	0,0201	0,0201	0,0201
ΔH, kJ mol⁻¹	-59,98	-54,63	-59,01	-58,50	-59,84	-58,12	

4. CONCLUSÕES

Os resultados apresentados neste estudo comprovam a viabilidade da utilização termografia por infravermelho para o monitoramento de reações químicas, pois além de apresentar resultados semelhantes aos do procedimento de referência, e aos previstos na literatura, a utilização da câmera de infravermelho possibilitou o registro do procedimento no formato de arquivo de vídeo, o que permite a revisão posterior dos resultados. Além disto, por ser não invasivo e permitir o registro de informações de temperatura de toda uma superfície, este sistema pode ser aperfeiçoado para o monitoramento de reações químicas em microescala, de forma simultânea, e com a mínima necessidade de manutenção e geração de resíduos. No entanto estudos adicionais ainda devem ser feitos com o propósito de automatizar este processo, desde o modo de aquisição e processamento das imagens térmicas até a manipulação dos sistemas dedicados à adição de reagentes, de forma a produzir subsídios para difusão a termografia por infravermelho no monitoramento de reações químicas.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), a Coordenação de Aperfeiçoamento de

Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Fundo de Apoio a Pesquisa da Universidade de Santa Cruz do Sul (FAP).

6. REFERÊNCIAS

- [1] Terra, J.; Rossi, A. V. *Quim. Nova* **2005**, *28*, 166. [\[CrossRef\]](#)
- [2] Santana, M. T. A.; Siqueira, H. H. de; Reis, K. C. dos, Lima, L. C. de O.; Silva, R. J. L. *Ciênc. agrotec.* **2008**, *32*, 882. [\[CrossRef\]](#)
- [3] Disponível em: <http://www.abntcatalogo.com.br/norma.aspx?ID=306418>. Acesso em 20 de Dez. 2014.
- [4] Osawa, C. C.; Gonçalves, L. A. G.; Ragazzi, S. *Quim. Nova* **2006**, *29*, 593. [\[CrossRef\]](#)
- [5] Disponível em: <http://www.metrohm.com/com/downloads/Dokumente/ThermometricTitration.pdf>. Acesso em 20 de Dez. 2014.
- [6] Stahl, J. W. *Pure Appl. Chem.* **1994**, *66*, 2487. [\[CrossRef\]](#)
- [7] Assumpção, M. H. M. T.; Wolf, L. D.; Bonifácio, V. G.; Fatibello-Filho, O. *Eclét. Quím.* **2010**, *35*, 63. [\[CrossRef\]](#)
- [8] Mahoney, D. W.; Sweeney, J. A.; Davenport, D. A.; Ramette, R. W. *J. Chem. Educ.* **1981**, *58*, 730. [\[CrossRef\]](#)
- [9] Childs, P. R. N.; Greenwood, J. R.; Long, C. A. *Rev. Sci. Instrum.* **2000**, *71*, 2959. [\[CrossRef\]](#)
- [10] Traffano-Schiffo, M. V.; Castro-Giráldez, M.; Fito, P. J.; Balaguer, N. *J. Food Eng.* **2014**, *128*, 103. [\[CrossRef\]](#)
- [11] Svantner, M.; Vacikova, P.; Honner, M. *Infrared Phys. Techn.* **2013**, *61*, 20. [\[CrossRef\]](#)
- [12] Pastre, I. A.; Plicas, L. M. A.; Tiera, V. A. O.; Custódio, J. V.; Agostinho, S. M. L. *Quim. Nova* **2012**, *35*, 2072. [\[CrossRef\]](#)