

ESTUDO COMPARATIVO DE TRÊS MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO DE SULFÓXIDO DIMETÍLICO

Viktorja Klara Lakatos OSORIO*

RESUMO: Foi realizado um estudo dos seguintes métodos de determinação de sulfóxido dimetílico, dmso: permanganométrico, potenciométrico em meio não aquoso e espectrofotométrico no ultravioleta. O teor de sulfóxido nos complexos de $\text{La}(\text{dmso})_4(\text{NO}_3)_3$ e $\text{Zn}(\text{base})_3 (\text{ClO}_4)_2$, (base = 1,2-bis(etilsulfonil)etano), foi determinado por permanganometria e, no primeiro caso, também por espectrofotometria no ultravioleta, após troca iônica dos íons NO_3^- interferentes por íons Cl^- .

UNITERMOS: Permanganometria; potenciométrica em anidrido acético; espectrofotometria no ultravioleta; sulfóxido dimetílico; dissulfóxido; complexos de sulfóxidos.

INTRODUÇÃO

O desenvolvimento da química de coordenação de sulfóxidos teve grande impulso, no início dos anos sessenta¹, a partir do reconhecimento das propriedades promissoras, como solvente e reagente, do sulfóxido dimetílico, dmso, um subproduto da fabricação de papel a partir da madeira.

A vasta literatura acumulada sobre tais complexos² evidenciou que uma característica destes ligantes é a facilidade de formação de produtos com estequiometrias diferentes para um mesmo sistema de reagentes. Isto se manifesta tanto com relação aos metais 3d (OLIVEIRA & OSORIO³), quanto aos 4f (OSORIO *et alii*⁴). Observam-se, com frequência, mudanças de composição em recristalizações. Existe também a possibilidade

* Departamento de Química Fundamental - Instituto de Química - USP - 01498 - São Paulo - SP.

de incorporação, no retículo, de moléculas extras de sulfóxido ou outras substâncias do meio reacional.

Em vista disso, a caracterização dos complexos isolados requer o emprego de métodos analíticos precisos e exatos. Para a determinação do metal são muito utilizados métodos complexométricos clássicos, bem estabelecidos⁵.

Os sulfóxidos apresentam diversas propriedades que podem ser usadas como base para métodos analíticos, por exemplo: podem ser oxidados a sulfonas ou reduzidos a sulfetos ou titulados com ácidos; absorvem radiações de vários comprimentos de onda, em forma livre ou combinada. Um grande número de procedimentos analíticos foi proposto, abrangendo ampla variedade de metodologias e técnicas⁶⁻¹⁰. Entretanto, mesmo métodos clássicos, como o permanganométrico, podem dar problemas na aplicação, devido a indicações falhas ou incompletas da literatura.

No presente artigo, são relatados os resultados da determinação de dmsou por métodos permanganométrico, potenciométrico e espectrofotométrico no ultravioleta, bem como a sua aplicação na análise dos complexos $\text{La}(\text{dmsou})_4(\text{NO}_3)_3$ (BHANDARY & MANOHAR¹¹) e $\text{Zn}(\text{bese})_3(\text{ClO}_4)_2$ (ZIPP & MADAN¹²), onde bese é um dissulfóxido, o 1,2-bis(etilsulfimil)etano.

MATERIAIS E MÉTODOS

Reagentes

Sulfóxido dimetilico (Carlo Erba), seco com óxido de cálcio (recalcinado por 2 h a 900°C) durante 48 h, foi destilado a pressão reduzida e armazenado sobre peneira molecular de 4Å. Determinou-se o teor de água pelo método de Karl-Fischer.

Foram preparadas duas soluções aquosas de dmsou. A primeira, contendo 7,738 g.l⁻¹, destinou-se ao estudo do método permanganométrico e a segunda, com 32,47 g.l⁻¹, foi usada em todos os métodos. Para a verificação da lei de Beer, prepararam-se, por diluição, dois conjuntos independentes de 8 soluções de concentração $(1,0 - 2,6) \times 10^{-3}$ M.

O complexo $\text{La}(\text{dmsou})_4(\text{NO}_3)_3$ foi obtido conforme indicações da literatura¹³.

Para a preparação do complexo $\text{Zn}(\text{bese})_3(\text{ClO}_4)_2$ misturaram-se 3 mmols de bese, dissolvidos em 3 ml de metanol a quente, com 1 mmol de perclorato de zinco hidratado, dissolvido em 2 ml de metanol. Após repouso em refrigerador por 24 h, o sólido formado foi separado, lavado com 5 ml de metanol e seco. (Rendimento = 70%).

A análise complexométrica⁵ dos compostos forneceu os resultados 21,4% La (calc. 21,79%) e 8,00% Zn (calc. 8,06%).

A solução 0,1 M de HClO_4 em ácido acético glacial foi preparada conforme WIMER¹⁴. Para a padronização da mesma, amostras de ca. 0,16 g de bifalato de potássio foram dissolvidas em 2 ml de ácido acético glacial, diluídas com 80 ml de anidrido acético e tituladas potenciométricamente ($\Delta E/\Delta V$ máximo = 3,5 V ml⁻¹), conforme descrito adiante.

Todos os reagentes utilizados eram de qualidade analítica. Usou-se anidrido acético recém-distilado nas titulações potenciométricas.

Método permanganométrico

A um volume conhecido de solução aquosa de dmsou (contendo 0,8 a 1 mmol de dmsou) adicionam-se 25 ml de H_2SO_4 1 M e 30 a 38 ml de solução padronizada 0,02 M de KMnO_4 (deve haver excesso deste reagente). Agita-se durante 5 min, após o que adicionam-se 25,0 ml de solução padronizada 0,08 M de FeSO_4 e 1 ml de H_3PO_4 xaroposo. Prossegue-se a adição de KMnO_4 0,02 M até o ponto de viragem e mede-se o volume total utilizado (36 a 40 ml).

Calcula-se o número de mols de dmsou pela equação

$$n = (1/2) \cdot (5 V_1 M_1 - V_2 M_2)$$

onde o subscrito 1 se refere ao KMnO_4 e o 2, ao FeSO_4 .

Para a determinação dos sulfóxidos nos complexos, amostras de massa conhecida dos mesmos são dissolvidas em 25 ml de H_2SO_4 1 M, seguindo-se depois o procedimento acima. Massas convenientes para as análises são ca. 0,12 g de $\text{La}(\text{dmsou})_4(\text{NO}_3)_3$ (0,75 mmol de dmsou) e 0,10 g de $\text{Zn}(\text{bese})_3(\text{ClO}_4)_2$ (0,37 mmol bese), que requerem ca. 30 ml de KMnO_4 0,02 M para a oxidação (com um excesso de 20% de KMnO_4).

Método potenciométrico

A 2,00 ml da solução estoque mais concentrada de dmsou (ca. 0,4 M), adicionam-se 80 ml de anidrido acético e titula-se com solução padronizada 0,1 M de HClO_4 em ácido acético, usando eletrodo de vidro como indicador e de calomelano como referência^{14,15}. A solução aquosa de KCl do eletrodo de referência deve ser substituída por solução 0,1 M de LiClO_4 em anidrido acético e os eletrodos devem permanecer imersos neste solvente 12 h antes do uso¹⁴.

Método espectrofotométrico

As absorbâncias das soluções, contidas em cubetas de quartzo de 10 mm de caminho óptico, foram medidas em 220 nm.

Para a determinação de dmsno no complexo $\text{La}(\text{dmsno})_4(\text{NO}_3)_3$, amostras de 0,07 - 0,11g do complexo são dissolvidas em água e a solução passada através de excesso de resina aniônica Amberlite IRA-400 Cl^- numa coluna. O eluente é recolhido quantitativamente num balão volumétrico de 250 ml e a absorbância medida como descrito acima.

Equipamentos

Usou-se um espectrofotômetro Zeiss, modelo PMQ-II e um potenciômetro modelo E-516, um eletrodo de vidro EA-109 e um de calomelano EA-404, da Metrohm Herisau.

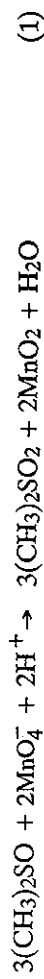
RESULTADOS E DISCUSSÃO

As concentrações das soluções estoque de dmsno, calculadas a partir das massas, foram 0,0990 e 0,4156 M. Optou-se por não considerar a absorção de umidade pelo dmsno, em virtude dos resultados das determinações de água não serem concordantes, variando muito com o tamanho da amostra e as condições do manuseio. Em condições semelhantes às do preparo das soluções, o teor em água do dmsno foi 0,06% (m/m).

Incluíram-se também dois complexos, o de La por ter a composição e estrutura bem caracterizadas¹¹, e o de Zn para se verificar a aplicação do método permanganométrico para um dissulfóxido alifático, contendo grupos metilênicos.

Método permanganométrico

Este método foi sugerido por DOUGLAS¹⁶ em 1946, num estudo calorimétrico da oxidação de dmsno com excesso de KMnO_4 , em presença de H_2SO_4 , formando a sulfona e MnO_2 (reação 1). O autor cita que adicionando solução padronizada de FeSO_4 e titulando o excesso com KMnO_4 , pode-se determinar dmsno na ausência de outros redutores. Não foram entretanto dados detalhes do procedimento.



Outros autores utilizaram o método, porém a quantidade de KMnO_4 para a etapa de oxidação do dmsno não foi mencionada^{9,17}, ou foi indicada erroneamente¹⁸, dando um valor insuficiente, ou foram fornecidas instruções para a adição de KMnO_4 até a observação de cor violácea¹⁹, o que é operacionalmente difícil num meio contendo MnO_2 em suspensão. É curioso observar que a reação 1 parece ter sido completamente ignorada, quando na realidade ela é fundamental para o cálculo do volume de KMnO_4 necessário estequiometricamente.

Os autores divergem também quanto ao procedimento para a redução a Mn^{2+} do MnO_2 (formado na reação 1) e do MnO_4^- (excesso adicionado para a reação 1). Apenas ROSIN¹⁹

segue a sugestão de Douglas (adição de quantidade de FeSO_4 conhecida e em excesso e titulação deste excesso com KMnO_4), enquanto os demais recomendam a titulação direta dos oxidantes com solução de Fe^{2+} , o que dá uma viragem de difícil percepção.

Neste trabalho, optou-se pela sugestão de Douglas. Utilizaram-se quantidades de KMnO_4 para a reação 1 de modo a se ter um excesso de 15 a 20% do oxidante. Os resultados obtidos (Tabela 1) mostram uma boa reprodutibilidade nas determinações e erros da ordem de 1% em relação ao valor esperado, flutuando ao acaso. Quando se adicionam quantidades insuficientes de KMnO_4 os resultados tendem a ser baixos (por ex. com 30% em falta de KMnO_4 , obtém-se valores 4-5% abaixo dos esperados).

TABELA 1 — Resultados das determinações de sulfóxidos por método permanganométrico

Amostra	Valor esperado	n° de determinações	Valor médio obtido	Desvio padrão	Erro %
sol. aquosa dmsno	0,0990 M	3	0,0987	6×10^{-5}	-0,3
	0,4156 M	3	0,4193	4×10^{-4}	0,9
$\text{La}(\text{dmsno})_4(\text{NO}_3)_3$	49,03%	A* 3 B* 5	49,63 48,62	0,12 0,15	1,2 -0,8
$\text{Zn}(\text{bese})_3(\text{ClO}_4)_2$	67,42%	5	66,88	0,30	-0,8

* Os conjuntos A e B foram obtidos por operadores diferentes.

Observa-se também na Tabela 1 a influência de operadores diferentes. Como os cálculos se baseiam em diferenças de volumes, os resultados são muito afetados por alterações que podem ocorrer na aferição do material volumétrico, nas padronizações das soluções, etc.

Método potenciométrico

Anidrido acético é um solvente adequado para titulação de bases orgânicas fracas ($K_b < 10^{-12}$ em água)²⁰ e apresenta constante dielétrica de 20,7 que permite medidas reprodutíveis com um sistema de eletrodos vidro-calomelano¹⁴.

Em 1958, Wimer publicou dois trabalhos sobre a titulação potenciométrica de amidas¹⁴ e sulfóxidos¹⁵, em anidrido acético, com solução 0,1 M de HClO_4 em ácido acético¹⁴ ou dioxano¹⁵. Simultaneamente, STREULI²¹ relatou um procedimento análogo para dmsno e outras bases fracas neutras e aniônicas, usando como titulante solução 0,05 M de HClO_4 em mistura 1:1 (v/v) de ácido acético e anidrido acético.

A Tabela 2 mostra o resultado obtido para a determinação do dmsO por titulação potenciométrica com HClO_4 0,1 M. A proximidade com o valor esperado é maior do que com o método permanganométrico (diferença de 0,5%), porém a precisão dos dois métodos é equivalente. A aplicação de teste estatístico de comparação de variâncias mostra que não existe diferença significativa entre os dois conjuntos, para grau de confiança 95%.

TABELA 2 — Comparação entre os métodos permanganométrico e potenciométrico para uma solução aquosa 0,4156 M de dmsO

Método	n° de determinações	Molaridade obtida	Desvio padrão
Permanganométrico	3	0,4193	4×10^{-4}
Potenciométrico	4	0,4176	9×10^{-4}

Ao se tentar, porém, aplicar este método para a análise dos complexos, observou-se que a curva potencial x volume não apresenta ponto de inflexão definido. Para o dmsO livre, o valor máximo de $\Delta E/\Delta V$ foi de ca. 700 mV ml^{-1} . Na presença de íon metálico, porém, estabelecem-se equilíbrios competitivos de associação com o sulfóxido que impedem a determinação acidimétrica.

Método espectrofotométrico no ultravioleta

Sulfóxidos saturados dissolvidos em ciclohexano apresentam uma banda de absorção em 215-230 nm, atribuída a uma transição $n \rightarrow \pi^*$ que envolve a promoção de um elétron de um par eletrônico isolado do átomo de oxigênio para um orbital π antiligante. Em solventes hidroxílicos (etanol, água), esta banda é deslocada para comprimentos de onda menores. Isto se deve à formação de ligações de hidrogênio entre o solvente e o par eletrônico citado, com abaixamento do nível de energia do mesmo, no estado fundamental. No estado excitado, um destes elétrons é promovido a um orbital π^* da ligação enxofre-oxigênio e a ligação de hidrogênio é rompida. O resultado final é o aumento de energia da transição $n \rightarrow \pi^*$.

O espectro de absorção de uma solução aquosa de dmsO apresenta um máximo em 208 nm ($\log \epsilon \sim 3,0$). Como este comprimento de onda está fora da faixa operacional do espectrofotômetro utilizado, as medidas foram feitas em 220 nm. Observou-se que a lei de Beer é obedecida na faixa de concentrações examinada e que os valores de ϵ obtidos em dois conjuntos independentes de medidas foram 248 e 250 $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, com coeficientes de correlação 0,9990 e 0,9992, respectivamente.

Foram efetuadas 5 determinações de dmsO no complexo $\text{La}(\text{dmsO})_4(\text{NO}_3)_3$. Como NO_3^- absorve em 220 nm, foi necessário efetuar sua troca por Cl^- , em resina aniônica. O valor médio obtido foi 49,6% dmsO, com desvio padrão 0,93. Este resultado é mais impreciso do que o obtido por permanganometria (Tabela 1). Comparando com o valor esperado (49,03%) e levando em conta o desvio experimental, pode-se concluir que a troca iônica foi quantitativa e não houve retenção de dmsO na coluna de resina, nem liberação de cromóforos pela mesma.

CONCLUSÕES

Através deste estudo, observou-se que, dos métodos investigados, o potenciométrico é o mais preciso e exato para a determinação de dmsO livre, porém não pode ser utilizado para a análise de complexos.

O método permanganométrico dá bons resultados tanto para o sulfóxido livre quanto para o contido no complexo, sendo os erros da ordem de 1%.

O método espectrofotométrico no ultravioleta tem a vantagem de poder ser efetuado com amostras pequenas, porém é o menos preciso dos três.

AGRADECIMENTOS

A V. Gonçalves e R. Iovine pela colaboração na parte experimental; ao CNPq e FINEP por auxílios diversos concedidos.

OSORIO, V.K.L. - A comparative study of three analytical methods for dimethyl sulfoxide. *Ecl. Quím., São Paulo, 15: 1-8, 1990.*

ABSTRACT: Three analytical methods for dimethyl sulfoxide, dmsO, namely, permanganometry, non-aqueous potentiometry and UV spectrophotometry, were studied. The sulfoxide contents in the complexes $\text{La}(\text{dmsO})_4(\text{NO}_3)_3$ and $\text{Zn}(\text{base})_3(\text{ClO}_4)_2$ (base = 1,2-bis(ethylsulfanyl)ethane), were determined by permanganometry and, in the former case, also by UV spectrophotometry after ion exchange of interfering NO_3^- ions by Cl^- ions.

KEY-WORDS: Permanganometry; non-aqueous potentiometry; UV spectrophotometry; dimethyl sulfoxide; disulfoxide; sulfoxide complexes.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. COTTON, F.A. & FRANCIS, R. — *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 2986 (1960).
2. DAVIES, J.A. — *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 24, 115 (1981).

3. OLIVEIRA, D. & OSORIO, V.K.L. - *Polyhedron*, 6, 1313 (1987).
4. OSORIO, V.K.L.; OLIVEIRA, A. & GIESBRECHT, E. - *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 42, 930 (1980).
5. FLASCHKA, H.A. - *EDTA Titrations*, 2ª ed., Pergamon Press, Oxford, 1964.
6. ALLENMARK, S. - *Acta Chem. Scand.*, 20, 910 (1966).
7. SAVANT, U.V.; GOPALAKRISHNAN, J. & PATEL, C.C. - *Z. Anal. Chem.*, 238, 273 (1968).
8. BALDINUS, J.G. - In: KOLTHOFF, I.M. & ELVING, P.J. (eds.), *Treatise on Analytical Chemistry*, Parte II, Vol. 15, Wiley-Interscience, New York, 1976, seção B-2, p.36.
9. CIESIELSKI, W.; JEDRZEJEWSKI, W.; KUDZIN, Z.H.; SKOWRONSKI, R. & DRABOWICZ, J. - *Talanta*, 35, 969 (1988).
10. TOMA, H.E.; OLIVEIRA, D. & MEENOCHITE, A. - *Talanta*, 35, 323 (1988).
11. BHANDARY, K.K. & MANOHAR, H. - *Acta Crystallogr.*, 29, 1093 (1973).
12. ZIPP, A.P. & MADAN, S.K. - *Inorg. Chim. Acta*, 22, 49 (1977).
13. RAMALINGAM, S.K. & SOUNDARARAJAN, S. - *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 29, 1763 (1967).
14. WIMER, D.C. - *Anal. Chem.*, 30, 77 (1958).
15. WIMER, D.C. - *Anal. Chem.*, 30, 2060 (1958).
16. DOUGLAS, T.B. - *J. Am. Chem. Soc.*, 68, 1072 (1946).
17. KRISHNAN, V. & PATEL, C.C. - *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 26, 2201 (1964).
18. KRULL, L.H. & FRIEDMAN, M. - *J. Chromatog.*, 26, 336 (1967).
19. ROSIN, J. - *Reagent Chemicals and Standards*, 5ª ed., Van Nostrand, Princeton, 1967, p.178.
20. GREMILLION, A.F. - *Anal. Chem.*, 27, 133 (1955).
21. STREULI, C.A. - *Anal. Chem.*, 30, 997 (1958).

Recebido em 16.04.90
Aceito em 28.06.90