

Vivenciando a Química Ambiental

Fabiana Roberta Gonçalves e Silva
Hussein
Nedja Suely Fernandes



Vivenciando a Química Ambiental

Fabiana Roberta Gonçalves e Silva Hussein
Nedja Suely Fernandes

Química

Vivenciando a Química Ambiental

2ª Edição



Natal – RN, 2011

Governo Federal

Presidenta da República

Dilma Vana Rousseff

Vice-Presidente da República

Michel Miguel Elias Temer Lulia

Ministro da Educação

Fernando Haddad

Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN

Reitora

Ângela Maria Paiva Cruz

Vice-Reitora

Maria de Fátima Freire Melo Ximenes

Secretaria de Educação a Distância (SEDIS)

Secretária de Educação a Distância

Maria Carmem Freire Diógenes Rêgo

Secretária Adjunta de Educação a Distância

Eugênia Maria Dantas

FICHA TÉCNICA

COORDENAÇÃO DE PRODUÇÃO DE MATERIAIS DIDÁTICOS

Marcos Aurélio Felipe

GESTÃO DE PRODUÇÃO DE MATERIAIS

Luciana Melo de Lacerda

Rosilene Alves de Paiva

PROJETO GRÁFICO

Ivana Lima

REVISÃO DE MATERIAIS

Revisão de Estrutura e Linguagem

Eugenio Tavares Borges

Janio Gustavo Barbosa

Jeremias Alves de Araújo

Kaline Sampaio de Araújo

Luciane Almeida Mascarenhas de Andrade

Thalyta Mabel Nobre Barbosa

Revisão de Língua Portuguesa

Camila Maria Gomes

Cristinara Ferreira dos Santos

Emanuelle Pereira de Lima Diniz

Janaina Tomaz Capistrano

Priscila Xavier de Macedo

Rhena Raize Peixoto de Lima

Sandra Cristinne Xavier da Câmara

Revisão das Normas da ABNT

Verônica Pinheiro da Silva

EDITORAÇÃO DE MATERIAIS

Criação e edição de imagens

Adauto Harley

Anderson Gomes do Nascimento

Carolina Costa de Oliveira

Dickson de Oliveira Tavares

Leonardo dos Santos Feitoza

Roberto Luiz Batista de Lima

Rommel Figueiredo

Diagramação

Ana Paula Resende

Carolina Aires Mayer

Davi Jose di Giacomo Koshiyama

Elizabeth da Silva Ferreira

Ivana Lima

José Antonio Bezerra Junior

Rafael Marques Garcia

Módulo matemático

Joacy Guilherme de A. F. Filho

Leonardo Chagas da Silva

IMAGENS UTILIZADAS

Acervo da UFRN

www.depositphotos.com

www.morguefile.com

www.sxc.hu

Encyclopædia Britannica, Inc.

Catalogação da publicação na fonte. Bibliotecária Verônica Pinheiro da Silva.

Hussein, Fabiana Roberta Gonçalves e Silva.

Vivenciando a química ambiental / Fabiana Roberta Gonçalves e Silva Hussein, Nedja Suely Fernandes. – 2. ed. – Natal: EDUFRN, 2011.

296 p.: il.

ISBN: 978-85-7273-822-4

1. Equilíbrio químico. 2. Análise (Química). 3. Análise – Técnica. 4. Técnicas instrumentais. I. Fernandes, Nedja Suely. II. Título.

CDU 544.34
H972v

Sumário

Apresentação Institucional	5
-----------------------------------	----------

Unidade 1 – Aspectos importantes do equilíbrio químico em solução aquosa

Aula1 Precipitação e solubilidade	7
--	----------

Aula2 Hidrólise	35
------------------------	-----------

Aula3 Solução tampão	53
-----------------------------	-----------

Unidade 2 - Análise sistemática de cátions e ânions

Aula4 Análise sistemática de cátions, ânions e teste de chama	69
--	-----------

Unidade 3 - Amostragem e tratamento estatístico de dados

Aula5 Amostragem, precisão e exatidão, erros e tratamentos estatísticos	101
--	------------

Unidade 4 - Técnicas clássicas de análise – Parte I

Aula6 Gravimetria	131
--------------------------	------------

Unidade 5 - Técnicas clássicas de análise – Parte II

Aula7 Volumetria ácido-base	151
------------------------------------	------------

Aula8 Volumetria de precipitação	175
---	------------

Aula9 Volumetria de complexação	191
--	------------

Aula10 Volumetria de óxido-redução	213
---	------------

Unidade 6 - Técnicas instrumentais

Aula11 Espectroscopia de absorção na região UV-Vis	231
---	------------

Aula12 Determinação de nitrato em águas utilizando a espectroscopia de absorção na região do uv-visível	255
---	------------

Aula13 Potenciometria	271
------------------------------	------------

Apresentação Institucional

A Secretaria de Educação a Distância – SEDIS da Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN, desde 2005, vem atuando como fomentadora, no âmbito local, das Políticas Nacionais de Educação a Distância em parceria com a Secretaria de Educação a Distância – SEED, o Ministério da Educação – MEC e a Universidade Aberta do Brasil – UAB/CAPES. Duas linhas de atuação têm caracterizado o esforço em EaD desta instituição: a primeira está voltada para a Formação Continuada de Professores do Ensino Básico, sendo implementados cursos de licenciatura e pós-graduação *lato* e *stricto sensu*; a segunda volta-se para a Formação de Gestores Públicos, através da oferta de bacharelados e especializações em Administração Pública e Administração Pública Municipal.

Para dar suporte à oferta dos cursos de EaD, a Sedis tem disponibilizado um conjunto de meios didáticos e pedagógicos, dentre os quais se destacam os materiais impressos que são elaborados por disciplinas, utilizando linguagem e projeto gráfico para atender às necessidades de um aluno que aprende a distância. O conteúdo é elaborado por profissionais qualificados e que têm experiência relevante na área, com o apoio de uma equipe multidisciplinar. O material impresso é a referência primária para o aluno, sendo indicadas outras mídias, como videoaulas, livros, textos, filmes, videoconferências, materiais digitais e interativos e webconferências, que possibilitam ampliar os conteúdos e a interação entre os sujeitos do processo de aprendizagem.

Assim, a UFRN através da SEDIS se integra o grupo de instituições que assumiram o desafio de contribuir com a formação desse “capital” humano e incorporou a EaD como modalidade capaz de superar as barreiras espaciais e políticas que tornaram cada vez mais seletivo o acesso à graduação e à pós-graduação no Brasil. No Rio Grande do Norte, a UFRN está presente em polos presenciais de apoio localizados nas mais diferentes regiões, ofertando cursos de graduação, aperfeiçoamento, especialização e mestrado, interiorizando e tornando o Ensino Superior uma realidade que contribui para diminuir as diferenças regionais e o conhecimento uma possibilidade concreta para o desenvolvimento local.

Nesse sentido, este material que você recebe é resultado de um investimento intelectual e econômico assumido por diversas instituições que se comprometeram com a Educação e com a reversão da seletividade do espaço quanto ao acesso e ao consumo do saber. E REFLETE O COMPROMISSO DA SEDIS/UFRN COM A EDUCAÇÃO A DISTÂNCIA como modalidade estratégica para a melhoria dos indicadores educacionais no RN e no Brasil.

**SECRETARIA DE EDUCAÇÃO A DISTÂNCIA
SEDIS/UFRN**

Unidade 1 – Aspectos importantes
do equilíbrio químico em solução aquosa

Precipitação e solubilidade

Aula

1

— 200 mL
±5%



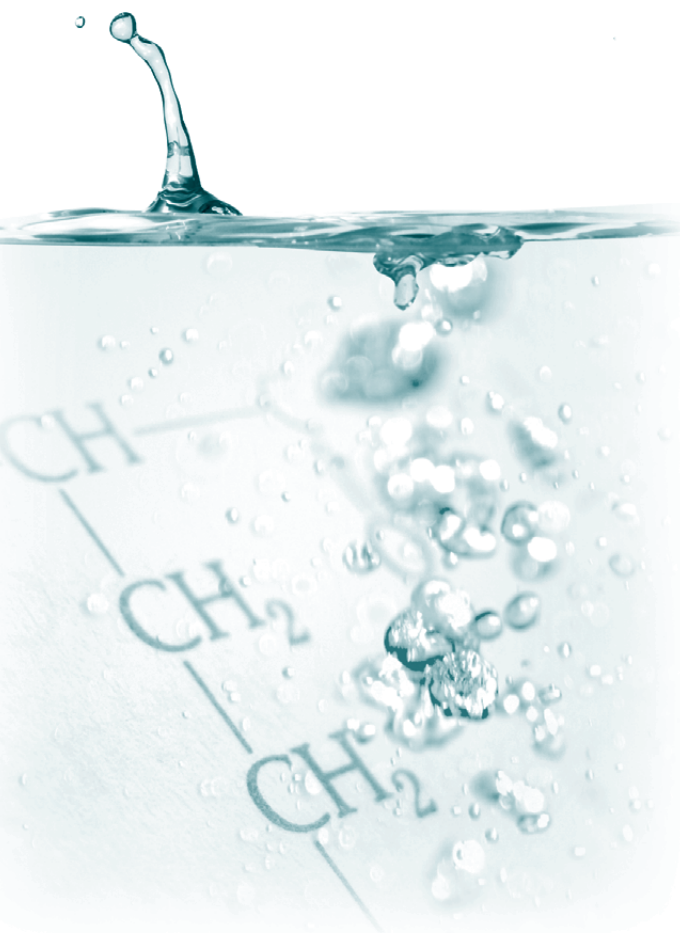
Apresentação da unidade

Esta unidade é constituída pelas aulas 1, 2 e 3 e envolve aspectos importantes do equilíbrio químico em solução aquosa. Na aula 1, será abordado o conteúdo sobre solubilidade e precipitação, que complementa as informações dadas na aula 5 da disciplina Diversidade Química do Ambiente, denominada Estudo dos sais, que você deverá revisar antes de iniciar essa unidade. Ao final da aula 1, será realizado um experimento, no qual você será capaz de visualizar algumas evidências de uma reação química, a partir da observação de formação de precipitados, mudança de coloração, dissolução de precipitado etc. Por outro lado, na aula 2, será possível entender porque as soluções salinas apresentam pH (potencial hidrogeniônico) variáveis, a partir do entendimento sobre Hidrólise. Finalmente, na aula 3 você irá aprender o conceito e a atuação de uma solução tampão, concluindo-a com um experimento referente à preparação de soluções tampão, determinação do pH pela equação de Henderson-Hasselbalch e medição do pH pelo uso de papel indicador.

Apresentação

Na aula 5 (Estudo dos sais) da disciplina Diversidade Química do Ambiente, você conheceu diferentes tipos de sais existentes e as regras de solubilidade em solução aquosa. Além disso, na aula 6 (Evidências da ocorrência de transformações químicas e rejeitos químicos) da disciplina Medidas e Transformações Químicas, foi possível você aprender as evidências de reações químicas e ainda responder se necessariamente ocorre reação ou não quando se mistura dois sais solúveis em meio aquoso. Na presente aula, iremos complementar os conhecimentos sobre sais e outros compostos solúveis em meio aquoso, estudando, principalmente, a formação dos precipitados (composto pouco solúvel), o produto de solubilidade (k_{ps}), e a precipitação seletiva. Ao final desta aula, será realizado um experimento que permite verificar a ocorrência ou não de reações químicas.

Objetivos



1

Conhecer o significado da formação de um precipitado.

2

Entender o significado da constante do produto de solubilidade (k_{ps}).

3

Aprender o conceito de solubilidade molar (s).

4

Entender o significado da precipitação seletiva.

5

Identificar os fatores que influenciam a solubilidade de um composto pouco solúvel.

6

Realizar experimentos no laboratório para evidenciar as reações químicas utilizando técnicas semi-micro de análise qualitativa.

Generalidades

Muitas substâncias se dissolvem em água. Compostos iônicos solúveis, ácidos e bases fortes dissociam-se ou ionizam-se em seus cátions e ânions constituintes, enquanto os compostos moleculares permanecem na sua forma original. Você deve entender que a compreensão da natureza das substâncias em solução aquosa, bem como as reações das quais elas participam, é fundamental para a compreensão de grande parte da química do mundo natural, devido à possibilidade de prever a ocorrência de reações químicas.

A constante do produto de solubilidade (K_{ps})

Na disciplina Diversidade Química do Ambiente, na referida aula 5, você visualizou diferentes reações com formação de compostos insolúveis. Neste momento, você irá verificar como ocorre a formação dos precipitados e os fatores que influenciam a solubilidade desses compostos.

Uma solução saturada é aquela que está em contato com o soluto não dissolvido. Assim, por exemplo, uma solução aquosa saturada de $BaSO_4$ está em contato com o sólido $BaSO_4$. Como o sólido é um composto iônico, ele é um eletrólito forte e produz íons $Ba^{2+}_{(aq)}$ e $SO_4^{2-}_{(aq)}$ ao se dissolver. Dessa forma, o seguinte equilíbrio é rapidamente estabelecido entre o sólido não dissolvido e os íons hidratados em solução.



Essa equação descreve a dissolução de um sólido, assim, a constante de equilíbrio que indica o quanto o sólido é solúvel em água é chamada constante do produto de solubilidade, ou simplesmente produto de solubilidade, e é representada por K_{ps} . Dessa forma, a solubilidade do produto é igual ao produto da concentração dos íons envolvidos no equilíbrio, cada um elevado à potência de seu coeficiente na equação de equilíbrio, conforme demonstrado a seguir:

$$K_{ps} = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}]$$

Em geral, o K_{ps} é a constante de equilíbrio utilizada para representar o equilíbrio que existe entre um soluto sólido iônico e seus íons em uma solução aquosa saturada. Os valores de K_{ps} a $25^\circ C$ para muitos sólidos iônicos estão tabelados e podem ser encontrados na unidade complementar, a qual contém informações úteis como constantes, definições, tabelas, reações etc. Tome, como exemplo o K_{ps} para o $BaSO_4$, que nesse caso é $1,1 \times 10^{-10}$. Esse número muito

pequeno indica que apenas uma pequena quantidade do $BaSO_4$ se dissolve em água, sendo possível determinar a concentração dos constituintes em mol/L .

Em 2003, o $BaSO_4$ ficou bastante conhecido por ser o princípio ativo do celobar, medicamento utilizado como contraste radiológico que provocou a morte de dezenas de pessoas no Brasil. As mortes ocorreram porque o laboratório responsável por sua fabricação tentou produzir $BaSO_4$ a partir de $BaCO_3$. Este é solúvel em meio ácido como o do estômago e, quando ingerido, disponibiliza o íon Ba^{2+} no organismo. Esse íon é potencialmente tóxico por competir pelos canais de K^+ e provocar a hipocalcemia (deficiência de K^+). Provavelmente, a reação de $BaCO_3$ em $BaSO_4$ não foi completa e a purificação do produto obtido foi inadequada, fazendo com que a quantidade de $BaCO_3$ no medicamento fosse suficiente para provocar mortes.

Exemplo 1

Escreva a expressão da constante do produto de solubilidade e o valor do K_{ps} para o CaF_2 .

Solução



$$K_{ps} = [Ca^{2+}][F^{-}]^2$$

$$\text{Valor do } K_{ps} \text{ a } 25^{\circ}C = 3,9 \times 10^{-11}$$

O valor do K_{ps} pode ser encontrado na unidade complementar dessa disciplina.



Atividade 1

Exercício de Fixação

Dê as expressões da constante do produto de solubilidade e consulte os valores do K_{ps} na unidade complementar para os seguintes compostos:

- a) carbonato de bário;
- b) sulfato de prata.

Solubilidade e K_{ps}

A solubilidade de uma substância é a quantidade que esta se dissolve para formar uma solução saturada, expressa geralmente em gramas de soluto por litro de solução (g/L). A solubilidade molar é a quantidade de matéria de soluto que se dissolve formando um litro de solução saturada de soluto (mol/L). Como definido anteriormente, o K_{ps} é a constante de equilíbrio para o equilíbrio entre um sólido iônico e sua solução saturada. Assim, é possível usar o valor dessa constante de um composto pouco solúvel para calcular a sua solubilidade. As possibilidades de conversão entre os parâmetros discriminados anteriormente são:

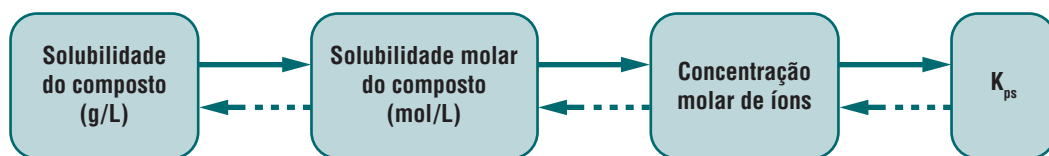


Figura 1 – Fluxograma com as possibilidades de conversão desde a solubilidade do composto até K_{ps}

Fonte: Brown, Lemay e Bursten (2005).

Os exemplos 2 e 3 apresentam algumas das possibilidades de conversões desses parâmetros.

Exemplo 2

A solubilidade molar de $PbBr_2$ a $25^\circ C$ é $1,0 \times 10^{-12} mol/L$. Calcule o K_{ps} .

Solução



Um $1L$, $1,0 \times 10^{-12} mol$ de $PbBr_{2(s)}$ gera, em solução aquosa, $1,0 \times 10^{-12} mol$ de Pb^{+2} e $2,0 \times 10^{-12} mol$ de Br^{-} , portanto:

$$K_{ps} = [Pb^{2+}][Br^{-}]^2$$

$$K_{ps} = (1,0 \times 10^{-12})(2 \times 1,0 \times 10^{-12})^2 = 4 \times 10^{-36}$$

Exemplo 3

Calcule a solubilidade molar do CaF_2 , sabendo-se que o K_{ps} é $3,9 \times 10^{-11}$ a 25°C .



$$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}][\text{F}^{-}]^2$$

$$3,9 \times 10^{-11} = (x) \times (2x)^2 = 4x^3$$

$$x = \sqrt[3]{\frac{3,9 \times 10^{-11}}{4}} = 2,1 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$$

Observação - Concluimos, portanto, que a solubilidade molar do CaF_2 é $2,1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$. Se for necessário calcular a solubilidade em g/L , nesse caso basta multiplicar pelo valor da massa molar do CaF_2 .



Atividade 2

Exercício de Fixação

Considerando o exemplo anterior, calcule a solubilidade molar do $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$, sabendo-se que o K_{ps} a 25°C é $6,0 \times 10^{-10}$.

Fatores que afetam a solubilidade

A solubilidade de uma substância é afetada por vários fatores, sendo alguns relacionados a seguir: efeito do íon comum, solubilidade e pH , formação dos íons complexos e anfoterismo.

a) Efeito do íon comum

A adição do íon comum $Ca^{2+}_{(aq)}$ ou $F^{-}_{(aq)}$ em uma solução contendo $CaF_{2(s)}$ reduz a solubilidade desse composto, deslocando o equilíbrio de solubilidade para a esquerda.



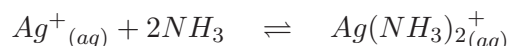
Em geral, a solubilidade de um sal ligeiramente solúvel é diminuída pela presença de um segundo soluto que fornece um íon comum.

b) Solubilidade e pH

A solubilidade de quase todos os compostos iônicos é afetada quando a solução se torna suficientemente ácida ou básica. De uma forma geral, a solubilidade de compostos ligeiramente solúveis contendo ânions básicos aumenta com a diminuição do pH . Quanto mais básico o ânion, mais a solubilidade é influenciada pelo pH . Por outro lado, os ânions de ácidos fortes não são afetados pelas variações de pH , porque não sofrem hidrólise, conforme será visto na aula 2 – Hidrólise.

c) Formação de íons complexos

Uma propriedade característica dos íons metálicos é a habilidade que eles têm em agir como ácidos de Lewis, ou receptores de elétrons, mediante moléculas de água, que age como uma base de Lewis, ou doador de elétrons, conforme já visto na disciplina Diversidade Química do ambiente, particularmente na aula 2 (Estudo dos ácidos e das bases – Definições). Além disso, outras bases de Lewis também podem interagir com os íons metálicos, especialmente com os íons de metais de transição afetando diretamente a solubilidade de um sal metálico. O cloreto de prata ($AgCl$), por exemplo, que possui um $Kps = 1,8 \times 10^{-10}$, se dissolverá na presença de amônia aquosa porque o íon Ag^{+} interage com a base de Lewis NH_3 e impulsiona a reação, favorecendo a dissolução de $AgCl$, deslocando, dessa forma, o equilíbrio para a direita à medida que $Ag^{+}_{(aq)}$ é consumido para formar $Ag(NH_3)_2^{+}$.



A regra geral é de que a solubilidade de sais metálicos aumente na presença de bases de Lewis apropriadas, como NH_3 , CN^- ou OH^- , se o metal formar um complexo com a base.

d) Anfoterismo

Alguns hidróxidos e óxidos metálicos, relativamente insolúveis em água, dissolvem-se em soluções altamente ácidas ou básicas. Essas substâncias são solúveis em ácidos e bases fortes porque elas próprias são capazes de se comportar como ácido ou como base e são denominadas anfóteras, incluindo os óxidos e hidróxidos de Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} e Sn^{2+} .

Formação de um precipitado

O composto insolúvel $BaSO_4$ pode ser formado a partir da mistura de soluções dos sais contendo Ba^{2+} e SO_4^{2-} , como, por exemplo, uma solução aquosa de $BaCl_2$ e Na_2SO_4 . No entanto, quando essas duas soluções forem misturadas, o $BaSO_4$ precipitará se o produto das concentrações dos íons, $Q = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}]$, for maior que o K_{ps} . As possíveis relações entre Q e K_{ps} são resumidas como segue.

Se $Q > K_{ps}$ ocorre precipitação até que $Q = K_{ps}$.

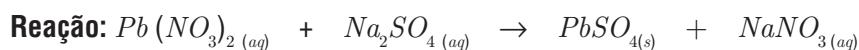
Se $Q = K_{ps}$ existe equilíbrio (solução saturada).

Se $Q < K_{ps}$ dissolve-se o sólido até que $Q = K_{ps}$.

Exemplo 4

Haverá formação de precipitado quando 0,10 L de $8,0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ de $Pb(NO_3)_2$ for adicionado a 0,40 L de $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ de Na_2SO_4 ? Dado K_{ps} do $PbSO_4 = 6,3 \times 10^{-7}$.

Solução



O $NaNO_3$ permanecerá em solução, devido à alta solubilidade dos nitratos.

Quando as duas soluções são misturadas, o volume total torna-se $0,10L + 0,40L = 0,50L$. A quantidade de matéria de Pb^{2+} em 0,10L de $3,0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ é: $n = 3,0 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \times 0,10 \text{ L} = 3,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$.

A concentração molar de Pb^{2+} em 0,50 L de mistura é, portanto,

$$Pb^{2+} = \frac{8,0 \times 10^{-4} mol}{0,50 L} = 1,6 \times 10^{-3} mol/L$$

A quantidade de matéria SO_4^{2-} em 0,40 L de $5,0 \times 10^{-3} mol/L$ é: $n = 5,0 \times 10^{-3} mol/L \times 0,40 L = 2,0 \times 10^{-3} mol$.

A concentração molar de SO_4^{2-} em 0,50 L de mistura é, portanto,

$$SO_4^{2-} = \frac{2,0 \times 10^{-3} mol}{0,50 L} = 4,0 \times 10^{-3} mol/L$$

$$Q = [Pb^{2+}][SO_4^{2-}]$$

$$Q = 1,6 \times 10^{-3} \times 4,0 \times 10^{-3} = 6,4 \times 10^{-6}$$

Portanto, $Q > K_{ps} \Rightarrow$ Ocorre precipitação.

Conclusão: ocorre precipitação, uma vez que o valor de Q é maior que o K_{ps} para o $PbSO_4$.



Atividade 3

Haverá a formação de precipitado quando 0,050 L de NaF $2,0 \times 10^{-2} mol/L$ for misturado com 0,010 L de $Ca(NO_3)_2$ $1,0 \times 10^{-2} mol/L$?

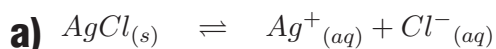
Precipitação seletiva de íons

Uma aplicação importante que envolve a solubilidade e precipitação de íons é a precipitação seletiva. Os íons podem ser separados uns dos outros com base nas solubilidades de seus sais. Considere, por exemplo, uma solução contendo os íons Ag^+ e Cu^{2+} . Se o HCl for adicionado à solução, ocorrerá a formação de um precipitado branco denominado cloreto de prata – $AgCl$, cujo $K_{ps} = 1,8 \times 10^{-10}$. No entanto, o Cu^{2+} permanece em solução, uma vez que o $CuCl_2$ é solúvel.

Exemplo 5

Uma solução contém $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ de Ag^+ e $2,0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ de Pb^{2+} . Quando o Cl^- é adicionado à solução, tanto $AgCl$ ($K_{ps} = 1,8 \times 10^{-10}$) quanto $PbCl_2$ ($K_{ps} = 1,7 \times 10^{-5}$) precipitam da solução. Qual a concentração de Cl^- necessária para iniciar a precipitação de cada sal? Qual sal precipita primeiro?

Solução



$$K_{ps} = [Ag^+][Cl^-]$$

$$K_{ps} = 1,0 \times 10^{-2} [Cl^-]$$

$$[Cl^-] = \frac{1,8 \times 10^{-10}}{1,0 \times 10^{-2}} = 1,8 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$$



$$K_{ps} = [Pb^{2+}][Cl^-]^2$$

$$K_{ps} = 2,0 \times 10^{-2} [Cl^-]^2$$

$$[Cl^-]^2 = \frac{1,7 \times 10^{-5}}{2,0 \times 10^{-2}} = 8,5 \times 10^{-4}$$

$$[Cl^-] = \sqrt{8,5 \times 10^{-4}} = 2,9 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

Conclusão: comparando-se as concentrações de Cl^- necessária para a precipitação dos sais, você irá perceber que o $AgCl$ precipitará primeiro, uma vez que necessita de uma $[Cl^-]$ muito menor.



Uma solução consiste em $0,050 \text{ mol/L}$ de Mg^{2+} e $0,020 \text{ mol/L}$ de Cu^{2+} . Qual íon precipitará primeiro à medida que OH^- for adicionado à solução? Qual a concentração de OH^- necessária para começar a precipitação de cada cátion? Dados: $K_{ps} = 1,8 \times 10^{-11}$ para o $Mg(OH)_2$ e $K_{ps} = 2,2 \times 10^{-20}$ para $Cu(OH)_2$.

[illegible]

Aula 1 Vivenciando a Química Ambiental

Escalas na análise qualitativa

A análise qualitativa pode ser conduzida em várias escalas. Em macroanálise, a quantidade de substância empregada é de 0,5 a 1 g e o volume de solução tomado para análise é cerca de 20 mL. Na chamada semi-microanálise, a quantidade usada para análise é de 0,1 a 0,05 g e um volume de solução da ordem de 1 mL. Finalmente, para a microanálise, o fator é de cerca de 0,01 g ou menos. É importante salientar as vantagens relacionadas a seguir em se utilizar a escala semi-micro em relação à macroanálise.

- O consumo reduzido de substâncias químicas com uma considerável economia no orçamento do laboratório, além da diminuição de resíduos gerados durante o experimento.
- Um menor tempo de análise, devido ao uso de menores quantidades de materiais, além da economia de tempo na execução das várias operações padronizadas de filtração, lavagem, evaporação etc.
- Eficiência de separação aumentada, por exemplo, com a lavagem de precipitados, que pode ser conduzida rápida e eficazmente a partir da utilização de uma centrífuga, substituindo o papel de filtro.
- Melhoria na disposição das vidrarias e materiais nas bancadas, como também, propicia a otimização do espaço físico disponível no laboratório.

Técnicas de análise qualitativa semi-micro

Vários ensaios são feitos com as substâncias em solução. Assim é possível você perceber a ocorrência de reação pela formação de precipitado, desprendimento de gás ou por mudança de coloração. A seguir, estão relacionados alguns procedimentos importantes para análises em solução a serem utilizadas nas aulas experimentais.

a) Amostragem

A amostragem envolve várias etapas de coleta de uma amostra representativa para análise. O conceito de amostragem será estudado na Unidade 3 (**Amostragem e Tratamento Estatístico**) desta disciplina. É essencial que a amostra retirada de uma grande quantidade de material para análise seja representativa, isto é, deve conter todos os constituintes presentes no material. No caso de uma solução, é necessário apenas que seja perfeitamente

homogeneizada antes de retirá-la. Se ela contém material em suspensão, agite vigorosamente e retire a amostra rapidamente antes que os sólidos sejam decantados. Materiais sólidos podem não ser homogêneos. Mesmo depois de terem sido cuidadosamente misturados, a separação dos constituintes pode ocorrer depois que a mistura for armazenada, caso os mesmos apresentem diferenças consideráveis na densidade. Examine o material com auxílio de uma lente para evidenciar a homogeneização e, nesse caso, misture completamente antes de separar uma amostra.

b) Dissolução da amostra

Aqui, são consideradas apenas as situações mais simples de uma amostra desconhecida. Teste a solubilidade de uma pequena quantidade (menos que 20 *mg*) em água (o solvente mais desejável). Se a amostra não se dissolver rapidamente à temperatura ambiente depois de agitação adequada, experimente aquecer por vários minutos em banho-maria. Adicione lentamente mais água e observe se as primeiras gotas dissolvem um pouco, mas não toda a amostra. Se permanecer um resíduo insolúvel na água, teste sua solubilidade em ácido nítrico ou clorídrico 6 *mol/L*. Ácidos concentrados e água régia (constituída por três partes de *HCl* concentrado para uma de *HNO₃*) podem algumas vezes serem usados com vantagem, mas devem ser evitados, se possível, pois o excesso de ácido deverá ser neutralizado ou removido por evaporação.

c) Medidas de quantidade

As quantidades de soluções são medidas em gotas ou mililitros. Uma gota padrão corresponde a 0,05 *mL*; desse modo, 20 gotas correspondem a um mililitro (*mL*). O volume de uma gota vai variar não apenas com as dimensões dos conta-gotas usados, mas também devido às propriedades específicas de cada reagente, como viscosidade, tensão superficial, concentração etc. Quando se requer uma medida mais precisa de volume, usam-se pipetas graduadas calibradas. Para os sólidos, as quantidades são convenientemente medidas por meio do uso de uma balança analítica.

d) Adição de reagentes

Os reagentes devem ser preservados contra contaminação e os conta-gotas de frascos de reagentes devem ser mantidos acima dos tubos ou outros recipientes, não sendo permitido tocá-los.

Algumas vezes, particularmente na neutralização, é desejável adicionar menos de uma gota de reagente. Comprima levemente o bulbo do conta-gotas e remova com um bastão limpo a fração de uma gota que emerge primeiro da extremidade do conta-gotas, mergulhe então o bastão na solução. Na Figura 2, você pode ver o procedimento correto na adição de reagentes em um tubo de ensaio.

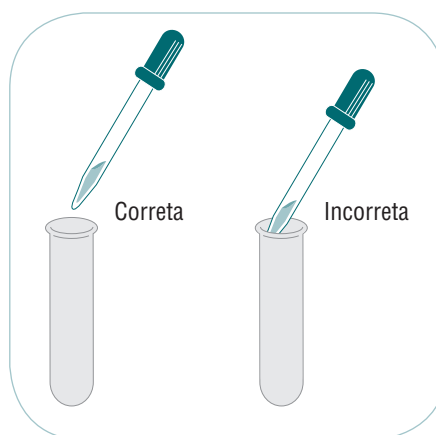


Figura 2 – Procedimento correto para a adição de reagentes

Fonte: King (1981).

e) Mistura

Devido às bocas estreitas dos tubos de ensaio, a mistura é uma das mais críticas e difíceis operações da análise semi-micro. Um dos primeiros procedimentos da análise é misturar perfeitamente antes de tirar qualquer conclusão. Misturar por agitação do tubo, fechando sua extremidade com o dedo ou com uma rolha, muito provavelmente ocorrerá contaminação da solução. Para que isso não ocorra, as técnicas a seguir são mais recomendadas.

- Se a solução não enche mais da metade do tubo de ensaio, então, ela pode ser misturada segurando-se firmemente o topo do tubo de ensaio entre o polegar e o indicador de uma mão. Agite batendo no fundo do tubo com o indicador da outra mão.
- Se o tubo de ensaio contém mais de 50% de sua capacidade de solução, o melhor é misturar entornando os conteúdos de um tubo para outro ou de um tubo para o cadinho de porcelana ou béquer (já visto na aula 2 – Materiais necessários para o desenvolvimento de experimentos em um laboratório – da disciplina Medidas e Transformações Químicas).
- A mistura pode também ser feita sugando-se uma porção da solução com a pipeta e expelindo-a no fundo do tubo. Repita pelo menos duas vezes esse procedimento.
- A agitação pode ser feita com bastão de vidro em movimentos circulares para cima e para baixo. Esta é a menos eficiente das quatro técnicas, uma vez que os bastões de vidro são mais úteis para teste com papel de pH ou desagregação do precipitado do que para agitações.

f) Aquecimento de soluções

As soluções em cadinhos de porcelana podem ser aquecidas diretamente sobre a chama ou chapas de aquecimento. Isso não é satisfatório para soluções contidas em tubos de ensaio por causa da tendência em formar bolhas de vapor no fundo e expelir a solução à medida que esta aumenta e se expande. Aqueça sempre essas soluções em tubos mergulhando-as em banho-maria, o que pode ser feito utilizando um béquer de 250 *mL*.

g) Evaporação de soluções

Os recipientes mais adequados para evaporação de uma solução são os cadinhos de porcelana. Béqueres pequenos (5 ou 10 *mL*) também podem ser usados para evaporação, mas não devem ser aquecidos diretamente sobre a chama.

Usualmente, não é desejável superaquecer um resíduo por evaporação completa, pois muitas vezes ele é volátil ou muda para uma forma menos solúvel. As técnicas seguintes ajudarão você a evitar essas dificuldades.

- Durante a evaporação nos cadinhos, mantenha os ingredientes agitados por meio de uma agitação circular; dessa forma, o centro do material seca primeiro. Conserve-o úmido o mais possível através da agitação descrita. Antes de atingir a completa secura, retire o cadinho da chapa e deixe o calor do próprio recipiente completar a evaporação, isso evitará o superaquecimento.

h) Centrifugação

Para a separação de quantidade pequena, a centrifugação é muito mais rápida do que a filtração. Uma centrífuga submete um objeto a uma força excessivamente maior que a força da gravidade. Os procedimentos a seguir devem ser observados no uso de uma centrífuga (Figura 3).

- O cabeçote deve ser cuidadosamente equilibrado, dispondo o tubo contendo a amostra com um outro contendo igual volume de água e colocando-os em posições opostas no cabeçote. Uma centrífuga desequilibrada vibra e se desloca sobre a base, podendo quebrá-la e acidentar o operador. Centrifugue apenas alguns minutos, 1 ou 2, a uma velocidade 2. Não é necessário utilizar a velocidade máxima de uso da centrífuga.
- Tubos de ensaio são satisfatórios para a maioria das centrifugações e são preferencialmente usados porque as soluções são facilmente misturadas em tubo de fundo maior.

- Algumas centrífugas podem ser freadas com a mão ou com um dispositivo mecânico, porém, isso não é aconselhável, pois se for feito muito abruptamente o precipitado pode se dispersar no tubo.



Figura 3 – Centrífuga

Fonte: <www.eletrolab.com.br>. Acesso em: 28 abr. 2008.

i) Separação da solução sobrenadante de um precipitado

A solução sobrenadante é obtida após a centrifugação e pode ser separada do precipitado, simplesmente, entornando-a em um recipiente. No entanto, alguns precipitados aderem às paredes do tubo e não decantam. Não há inconveniente desde que ele permaneça nas paredes durante a retirada da amostra. Outros são leves e flutuam mesmo após a centrifugação.

Uma separação mais completa, mesmo quando o precipitado não se agrega firmemente, é obtida succionando o sobrenadante com um conta-gotas, conforme pode ser visualizado na Figura 4.

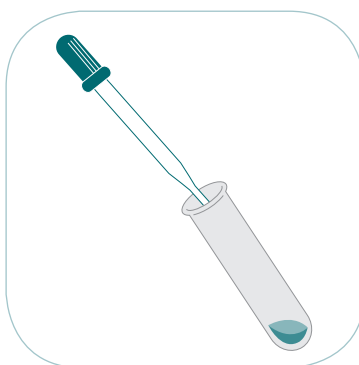


Figura 4 - Procedimento para retirar o sobrenadante

Fonte: King (1981).

j) Lavagem de precipitado

Mesmo após a remoção do líquido sobrenadante, todos os precipitados conterão ainda uma pequena quantidade da solução. O precipitado pode também absorver íons da solução em sua superfície. Para remover esses íons e melhorar a pureza de precipitado, ele é lavado. O líquido de lavagem é usualmente água, mas, algumas vezes, é vantajoso lavá-lo com uma solução muito diluída do reagente usado para precipitação. A lavagem é efetuada adicionando-se o líquido ao precipitado e utilizando um bastão de vidro para desagregar o precipitado e dispersá-lo no líquido. Após a centrifugação, o líquido de lavagem pode ser adicionado à primeira solução, se contiver quantidade apreciável de íons, ou pode ser abandonado.

k) Transferência de precipitado

Se você quiser transferir um precipitado para outro tubo de ensaio, adicione água e disperse-o na água com o auxílio de um bastão de vidro. Entorne-o rapidamente e centrifugue novamente desprezando a água.

l) Teste de acidez

Papéis indicadores são os mais usados para esse propósito. Há várias espécies, variando desde o clássico papel de pH até papéis indicadores universais que mostram uma sucessão de variações de cor, numa larga faixa de valores de pH . Os indicadores podem em geral ser adicionados diretamente à solução, mas isso geralmente não é feito, porque eles permanecem com frequência, adsorvidos à superfície do precipitado, mascarando as cores dos mesmos. Para usar o papel indicador, mergulhe um bastão na solução a ser testada, retire-o cuidadosamente e toque com ele o papel. Ao retirar o bastão, evite tocar as paredes do tubo. Frequentemente, por mistura inadequada, as paredes superiores do tubo podem estar molhadas com ácido ou base. Se o bastão as toca, obtém-se um teste falso. A maioria dos erros cometidos por iniciantes nesse teste podia ser evitada fazendo-se uma mistura perfeita. Não mergulhe o papel de filtro na solução, pois este a absorverá, desvantagem séria quando há poucas gotas, e contamina a solução com indicador e fibras provenientes do papel.

Até o momento, você aprendeu as principais técnicas semi-micro utilizadas nas análises qualitativas por via úmida. A partir de agora, você vai visitar o laboratório com o auxílio do tutor e iniciar o experimento envolvendo tais técnicas.



Experimento 1

Aprendendo a realizar ensaios de precipitação e solubilidade

Como dissemos, você iniciará o experimento para complementar as informações recebidas anteriormente. Não se esqueça de revisar as aulas 1 (Segurança no laboratório e cuidados com o manuseio de produtos químicos), 2 e 3 (Manuseio de materiais mais usados no laboratório) da disciplina Medidas e Transformações Químicas. Lembre-se também da necessidade de armazenar os resíduos gerados durante a aula experimental, evitando, assim, o descarte deles no meio ambiente.

Para realizar o experimento no laboratório, é imprescindível que você não se esqueça de utilizar os Equipamentos de Proteção Individual (EPI's), como jaleco, luvas e óculos de proteção. É importante seguir todos os cuidados necessários aos manuseios de reagentes, vidrarias e materiais existentes no laboratório.

É importante salientar também que após a realização dos experimentos nas diferentes unidades, será necessário apresentar um relatório, contendo os seguintes itens: capa, sumário, introdução, objetivos, fundamentação teórica, materiais e métodos, resultados e discussão, e referências.

Para que você realize esse experimento (aprendendo a realizar ensaios de precipitação e solubilidade), os seguintes reagentes, materiais e equipamentos deverão ser utilizados e estão relacionados nas tabelas 1, 2 e 3, respectivamente.

Tabela 1 – Materiais utilizados

Material	Capacidade	Quantidade
Estante de madeira	-	01
Bastão de vidro	-	01
Becker	100 mL	02
Placa de petri	médio	01
Pipeta de Pasteur	-	03
Pisseta	-	01
Tubo de ensaio	10 mL	10

Tabela 2 – Reagentes

Equipamento	Concentração (<i>mol/L</i>)	Quantidade
Ácido clorídrico	6	01
Ácido nítrico	16	01
Ácido sulfúrico	1	01
Cloreto de potássio	0,25	01
Cromato de potássio	0,5	01
Hidróxido de sódio	6,0	01
Nitrato de chumbo	0,25	01
Nitrato de prata	0,1	01
Sulfato de cobre	0,5	01

Tabela 3 – Equipamentos

Equipamento	Quantidade
Banho-Maria	01
Capela de exaustão	01
Centrífuga	01
Destilador de água	01



Testes

Teste 1

- a)** Adicione 10 gotas de cada uma das soluções dos cátions: Ag^+ , Pb^{+2} , Cu^{+2} e K^+ em tubos de ensaio convenientemente identificados.
- b)** Adicione 5 gotas de HCl $6mol/L$ a cada tubo. Homogeneíze o conteúdo do mesmo, observe o fenômeno ocorrido e anote as informações no espaço a seguir.

- c)** Se você observar a formação de precipitados, lave-os adequadamente com 10 gotas de água destilada, centrifugue-os e, em seguida, elimine os sobrenadantes.
- d)** Trate os precipitados centrifugados com 10 gotas de água destilada e leve-os para aquecimento sob agitação por 2 minutos. Observe se a solubilidade dos precipitados foi afetada em água quente e faça as devidas anotações.

Teste 2

- a)** Adicione 10 gotas de cada uma das soluções dos cátions: Ag^+ , Pb^{+2} , Cu^{+2} e K^+ em tubos de ensaio convenientemente identificados.

- b)** Adicione 5 gotas de K_2CrO_4 0,5 mol/L a cada tubo. Homogeneíze o conteúdo do mesmo, observe o fenômeno ocorrido e anote as informações no espaço a seguir.

- c)** Se ocorrer a formação de precipitados, lave-os adequadamente com 10 gotas de água destilada, centrifugue-os e, em seguida, elimine os sobrenadantes.

- d)** Trate os precipitados centrifugados com 10 gotas de HNO_3 16mol/L (ácido nítrico). Observe se os precipitados foram solúveis ou não nesse ácido forte e faça as devidas anotações.

Teste 3

- a)** Adicione 10 gotas de cada uma das soluções dos cátions: Ag^+ , Pb^{2+} , Cu^{2+} e K^+ em tubos de ensaio convenientemente identificados.

- b)** Adicione 5 gotas de NaOH 6mol/L a cada tubo. Homogeneíze o conteúdo do mesmo, observe o fenômeno ocorrido e anote as informações no espaço a seguir.

- c)** Se ocorrer a formação de precipitados, lave-os adequadamente com 10 gotas de água destilada, centrifugue-os e, em seguida, elimine os sobrenadantes.

- d)** Trate os precipitados centrifugados com 10 gotas de NaOH 6 mol/L (hidróxido de sódio). Observe se os precipitados foram solúveis ou não nessa base forte e faça as devidas anotações.

Teste 4

- a)** Adicione 10 gotas de cada uma das soluções dos cátions: Ag^+ , Pb^{+2} , Cu^{+2} e K^+ em tubos de ensaio convenientemente identificados.
- b)** Adicione 5 gotas de H_2SO_4 – 1 mol/L a cada tubo. Homogeneíze o conteúdo do mesmo, observe o fenômeno ocorrido e anote as informações no espaço a seguir.

- c)** Se ocorrer a formação de precipitados, deve-se lavá-los adequadamente com 10 gotas de água destilada, centrifugá-los e, em seguida, eliminar os sobrenadantes.
- d)** Agora, trate os precipitados centrifugados com 10 gotas de H_2SO_4 – 1 mol/L (ácido sulfúrico). Observe se os precipitados foram solúveis ou não nesse ácido forte e faça as devidas anotações.



Atividade 5

Relatório

Escreva um relatório sobre o experimento **Aprendendo a realizar ensaios de precipitação e solubilidade**, o qual você acabou de concluir. Lembre-se de escrever as reações envolvidas para cada teste realizado. O seu relatório deverá conter itens a seguir.

- a) **Introdução:** tópico que faz uma abordagem geral sobre o experimento e o seu objetivo.
- b) **Fundamentação teórica:** pesquisa bibliográfica referente ao tema.
- c) **Materiais e métodos:** descrição da procedência dos reagentes, preparação das soluções, procedimento experimental na realização dos ensaios e todos os detalhes pertinentes ao experimento.
- d) **Resultados e discussão:** apresentação dos resultados obtidos.
- e) **Conclusão:** finalização das observações realizadas no experimento.
- f) **Referência:** citação de todas as fontes utilizadas no experimento e outras que você tenha utilizado nessa prática.

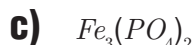
Resumo

Nesta aula, vimos que o equilíbrio entre um composto sólido e seus íons em solução fornece um exemplo de equilíbrio heterogêneo. A constante do produto de solubilidade ou, simplesmente, produto de solubilidade K_{ps} , é uma constante de equilíbrio que expressa quantitativamente a extensão na qual o composto se dissolve. Vimos também que é possível utilizar as informações do K_{ps} para calcular a solubilidade de um composto iônico ou, por outro lado, utilizar a solubilidade para determinar o K_{ps} . A partir da variação nos valores da constante do produto de solubilidade para vários compostos, pudemos entender como ocorre a precipitação seletiva, a qual permite a separação de diferentes precipitados. Além disso, a comparação do produto iônico (Q) com valor de K_{ps} pode ser usada para julgar se um precipitado será formado quando as soluções são misturadas ou se um sal ligeiramente solúvel se dissolverá sob várias condições. Foi verificado que ocorre a formação de precipitado quando $Q > K_{ps}$. Os íons podem ser separados uns dos outros com base nas solubilidades dos sais. Antes da realização da aula experimental, foi mostrado as técnicas semi-micro de análises, as quais permitem o embasamento para a realização dos experimentos no laboratório. Na aula experimental, foi possível observar a formação e dissolução de diferentes precipitados, permitindo avaliar fatores que evidenciam uma reação química.

Autoavaliação

1

Escreva a expressão da constante do produto de solubilidade – K_{ps} – para cada uma das seguintes substâncias:



2

Experimentalmente, foi determinado que, a $25^\circ C$, a solubilidade do $BaSO_4$ em água é de $0,0091 \text{ g/L}$. Qual o valor do K_{ps} para o sulfato de bário?

3

A solubilidade do iodato de chumbo, $Pb(IO_3)_2$ é $4 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ a $25^\circ C$. Qual o K_{ps} desse sal?

4

Quais são as concentrações de Ag^+ e CrO_4^{2-} em uma solução saturada de Ag_2CrO_4 ($K_{ps} = 2 \times 10^{-12}$) a $25^\circ C$?

5

Qual a solubilidade molar do $CaCO_3$ ($K_{ps} = 5 \times 10^{-9}$) em Na_2CO_3 $0,50 \text{ mol/L}$?

6

Diga em quais mistura de soluções haverá formação de precipitado.

a) $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$ de $Ba(NO_3)_2$ e $2,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$ de NaF dissolvidos em $1,0 L$ de solução ($K_{ps} BaF_2 = 2 \times 10^{-6}$).

b) 500 cm^3 de $CaCl_2$ $1,4 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ e 250 cm^3 de Na_2SO_4 $0,25 \text{ mol/L}$ misturados para produzir um volume final de 750 cm^3 ($K_{ps} CaSO_4 = 3 \times 10^{-5}$).

7

Quem primeiro precipitará, quando $Na_2CrO_4(s)$ for, gradualmente, adicionado a uma solução contendo Pb^{2+} $0,010 \text{ mol/L}$ e Ba^{2+} $0,010 \text{ mol/L}$? ($K_{ps} PbCrO_4 = 1 \times 10^{-16}$)

Referências

ABREU, Daniela Gonçalves de et al. Uma proposta para o ensino da química analítica qualitativa. *Química Nova*, v. 29, n. 6, p. 1381 – 1386, 2006.

ATKINS, P. W.; JONES, L. *Princípios de Química: questionando a vida moderna e o meio ambiente*. Porto Alegre: Bookman, 2001.

BRADY, J. E. **Química geral**. 2. ed. Rio de Janeiro: Editora LTC, 1986.

BROWN, Theodore L.; LEMAY, H. Eugene; BURSTEN, Bruce E. *Química: a ciência central*. 9. ed. New Jersey: Prentice Hall, 2005.

KING, E. J. *Análise qualitativa: reações, separações e experiências*. Rio de Janeiro: Interamericana, 1981.

RUSSEL, J. B. *Química geral*. São Paulo: Editora McGraw Hill, 1982.

VOGEL, A. *Química analítica qualitativa*. São Paulo: Editora Mestre Jou, 1981.

Anotações

[illegible]

Unidade 1 – Aspectos importantes do
equilíbrio químico em solução aquosa

Hidrólise

Aula

2



Apresentação

Você já conheceu na disciplina **Diversidade Química do Ambiente** muitas substâncias ácidas, como o HNO_3 (ácido nítrico) HCl (ácido clorídrico) e H_2SO_4 (ácido sulfúrico), $HC_2H_3CO_2$ (ácido acético) e outras substâncias básicas como $NaOH$ (hidróxido de sódio) e NH_3 (amônia). Além disso, você aprendeu o conceito de pH (potencial hidrogeniônico) e como identificar se uma solução é considerada ácida, básica ou neutra. Nesta aula, você será capaz de entender porque uma solução salina apresenta um pH neutro, básico ou ácido.

Ao iniciar esta aula, faça o seguinte questionamento: se uma solução aquosa de acetato de sódio ($NaC_2H_3O_2$) em qualquer concentração for preparada e o pH for medido, encontraremos algum resultado? Essa solução terá um pH ácido, básico ou neutro? É bem provável que você nesse momento esteja se perguntando: como vou encontrar um valor de pH , se estou utilizando uma solução salina? Na verdade, a resposta para essa pergunta ficará clara para você ao estudar esta aula, uma vez que um importante conceito envolvendo aspectos adicionais do equilíbrio aquoso será abordado, “**a Hidrólise**”, ou seja, vamos examinar a maneira como os sais dissolvidos afetam o pH .

Objetivos



- 1 Aprender o significado da “hidrólise”.
- 2 Identificar o pH de uma solução salina, a partir da informação do ácido e base de origem.
- 3 Calcular o pH de uma solução salina.
- 4 Determinar o grau de hidrólise (α).

Generalidades

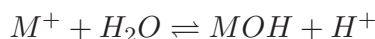
Quando você estudou a aula 5 (Estudo dos sais), da disciplina Diversidade Química do Ambiente, percebeu que há produção de sais durante uma reação de neutralização ácido-base. Por exemplo, o $NaCl$ é um sal originado do ácido forte HCl e da base forte $NaOH$. De maneira semelhante, o $NaC_2H_3O_2$ é o sal de um ácido fraco ($HC_2H_3CO_2$) e de uma base forte ($NaOH$) e o NH_4Cl é o sal de um ácido forte (HCl) e de uma base fraca (NH_3). Um sal como $NH_4C_2H_3O_2$ é derivado de um ácido fraco e de uma base fraca. Comprovou-se experimentalmente, que quando estes sais são adicionados à água, o pH da solução resultante é dependente do tipo de sal dissolvido, devido a uma reação denominada **Hidrólise. Este processo envolve a interação de íons com a água para gerar $H^+_{(aq)}$ ou $OH^-_{(aq)}$** . Assim, o pH de uma solução aquosa de sal pode ser previsto qualitativamente, considerando-se os íons dos quais o sal é composto. Os sais quando se dissolvem em água, estão completamente dissolvidos e isso pode afetar o pH , e em consequência, as propriedades das soluções de sais devem-se ao comportamento de seus cátions e ânions constituintes. A Tabela 1 mostra o pH resultante quando cada tipo de sal é dissolvido em água.

Tabela 1 – pH em função do tipo de sal obtido

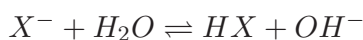
Sal obtido de:	pH da solução aquosa
1) Ácido forte-base forte	7
2) Ácido fraco-base forte	> 7
3) Ácido forte-base fraca	< 7
4) Ácido fraco-base fraca	Depende do sal

Quando um sal é dissolvido em água, ele se dissocia para produzir cátions e ânions que devem, subseqüentemente, reagir quimicamente com a água, caracterizando o processo de Hidrólise, conforme mostrado a seguir:

Reação do cátion



Reação do ânion



Como os íons H^+ e OH^- produzidos nessas reações influenciam o pH da solução do sal, a extensão segundo a qual ocorre a reação de hidrólise determina se o pH será maior, menor ou igual a 7.



O que significa hidrólise? Identifique usando as reações de hidrólise se as seguintes soluções serão ácidas, básicas ou neutras, considerando a força do ácido e base de origem.

- a)** KCl
- b)** NH_4NO_3
- c)** $NaC_2H_3O_2$

[illegible]

Tipos de hidrólise

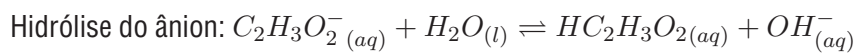
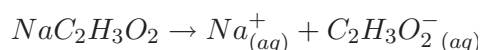
Agora iremos estudar os casos que envolvem a hidrólise a partir dos sais derivados de um ácido ou base.

Considere no **primeiro caso**, um sal derivado de um ácido forte e uma base forte, como o $NaCl$. Se o cátion e o ânion desse sal fossem hidrolisados, os produtos seriam $NaOH$ e HCl . No entanto, as duas substâncias são **eletrólitos fortes** e estariam completamente dissociados.

Eletrólitos fortes – Solutos que são completamente dissociados em íons em um determinado solvente.

O resultado é que as concentrações de H^+ e OH^- serão iguais, uma condição que existe apenas quando suas concentrações são 10^{-7} mol/L . Consequentemente, o pH da solução de $NaCl$ é 7. Esse valor é o mesmo para a água pura e o efeito global é que não ocorre hidrólise. Dessa forma, é possível concluir que os ânions e os cátions de ácidos e bases fortes, respectivamente, não sofrem hidrólise e os seus sais derivados produzem soluções neutras.

No **segundo caso**, cujos sais são derivados de ácidos fracos e bases fortes, é verificada a hidrólise dos ânions, uma vez que já foi visto anteriormente que cátions de bases fortes não sofrem hidrólise. Tomando como exemplo o acetato de sódio ($NaC_2H_3O_2$), por ser um eletrólito forte, possui uma dissociação completa, conforme reação a seguir.



Você deve ter observado a presença em excesso do OH^- . Nesse caso, o íon acetato ($C_2H_3O_2^-$), que é a base conjugada do ácido acético, conforme já visto na aula 4 – (Ácidos e bases) da disciplina Diversidade Química do Ambiente, é suficientemente básico para atrair alguns prótons das moléculas de água, de modo que, quando o equilíbrio é estabelecido, há um excesso de OH^- na solução, caracterizando uma solução básica. É possível calcular a constante de hidrólise (K_h) do ânion desse tipo de sal a partir do conhecimento de K_w e K_a do ácido fraco do qual o ânion é formado.

$$K_h = \frac{[HC_2H_3O_2][OH^-]}{[C_2H_3O_2^-]} \quad (\text{Eq. 1})$$

A constante de hidrólise pode ser calculada como segue:

$$K_h = \frac{K_w}{K_a} \quad (\text{Eq. 2})$$

$$K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{[HC_2H_3O_2][OH^-]}{[C_2H_3O_2^-]} \quad (\text{Eq. 3})$$

É possível calcular o grau de hidrólise (α) nesse caso, a partir da concentração da hidroxila (OH^-) e da concentração inicial do ânion (X^-), sendo nesse exemplo representado pelo íon acetato (CH_3COO^-).

$$\alpha = \frac{[OH^-]}{[X^-]_{inicial}} \times 100$$

Considerações sobre o acetato de sódio ($NaC_2H_3O_2$)

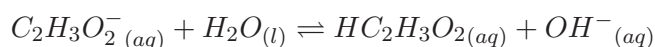
O acetato de sódio é um composto cristalino incolor, encontrado como sal anidro ou hidratado, que são solúveis em água, etoxietano e ligeiramente solúveis em etanol. Como é um sal de uma base forte e de um ácido fraco, o acetato ou etanoato de sódio é usado em tampões para controle de pH em muitas aplicações de laboratório, em produtos alimentares e em eletro galvanização. É usado também na tinturaria, sabões, indústria farmacêutica e em fotografia.

Exemplo 1

Calcular o pH de uma solução de $NaC_2H_3O_2$ $0,10 \text{ mol/L}$. Dados: K_w a $25^\circ C = 1,0 \times 10^{-14}$ e K_a do ácido acético $= 1,8 \times 10^{-5}$

Considerando o assunto anterior, e sabendo que o acetato de sódio está dissociado, ocorrerá a hidrólise do ânion ($C_2H_3O_2^-$).

Solução



$$K_h = \frac{K_w}{K_a}$$

$$K_h = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{1,8 \times 10^{-5}} = 5,6 \times 10^{-10}$$

Substituindo na expressão do equilíbrio químico

$$K_h = \frac{[HC_2H_3O_2][OH^-]}{[C_2H_3O_2^-]}$$

A Tabela 2 a seguir mostra a variação nas concentrações iniciais e no equilíbrio das espécies envolvidas.

Tabela 2 – Concentrações iniciais e no equilíbrio das espécies envolvidas

Concentração molar inicial		Variação	Concentração molar no equilíbrio
$HC_2H_3O_2$	0,0	$+x$	x
OH^-	0,0	$+x$	x
CH_3COO^-	0,10	$-x$	$0,10 - x \approx 0,10$

Considerando $[HC_2H_3O_2] = [OH^-] = x$

$$5,6 \times 10^{-10} = \frac{x^2}{0,10 - x}$$

Se $x \ll 0,10$: então: $0,10 - x \cong 0,10$. Essa consideração é feita quando o grau de hidrólise (α) é inferior a 5%.

$$x = \sqrt{5,6 \times 10^{-10} \times 0,10} = 7,5 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

Assim, a $[OH^-] = 7,5 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$

$$pOH = -\log [OH^-] = -\log 7,5 \times 10^{-6} \text{ mol/L} \Rightarrow pOH = 5,12$$

Como $pH + pOH = 14 \Rightarrow pH = 8,88$

Assim, o pH desta solução é básico.





Qual o pH de uma solução $0,20 \text{ mol/L}$ de benzoato de sódio ($NaC_7H_5O_2$)?

Dado: K_a do ácido benzóico: $6,5 \times 10^{-5}$.

[illegible]
$$NH_4Cl \rightarrow NH_4^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$$
$$\text{Hidrólise do cátion: } NH_4^+_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons NH_{3(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$$

Como resultado da hidrólise do cátion, ocorre a formação de H_3O^+ , caracterizando a solução ácida e a constante de hidrólise (α) pode ser determinada a partir das equações a seguir para os sais derivados de ácidos fortes e bases fracas.

$$K_h = \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]} \quad (\text{Eq. 4})$$

$$K_h = \frac{K_w}{K_b} \quad (\text{Eq. 5})$$

$$K_h = \frac{K_w}{K_b} = \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]} \quad (\text{Eq. 6})$$

Como mostrado anteriormente, também é possível calcular o grau de hidrólise (α), nesse caso, a partir da concentração do íon hidrônio (H_3O^+) e da concentração inicial do cátion (M^+), sendo nesse exemplo representado pelo íon amônio (NH_4^+), conforme equação a seguir:

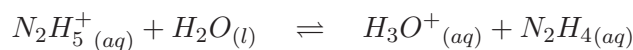
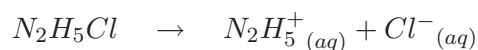
$$\alpha = \frac{[H_3O^+]}{[M^+]_{\text{inicial}}} \times 100$$

Exemplo 2

Qual o pH de uma solução de N_2H_5Cl 0,10 mol/L? Dado: K_b da hidrazina (N_2H_4) = $1,7 \times 10^{-6}$.

Solução

O cloreto de hidrazina é um sal derivado da base hidrazina e do ácido clorídrico.



Como resultado da hidrólise do cátion, algumas moléculas de H_2O são convertidas em H_3O^+ , o que, naturalmente, torna a solução ácida. A condição de equilíbrio para essa hidrólise é assim escrita:

$$K_h = \frac{[N_2H_4][H_3O^+]}{[N_2H_5^+]}$$

$$K_h = \frac{K_w}{K_b} = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{1,7 \times 10^{-6}} = 5,9 \times 10^{-9}$$

A Tabela 3 a seguir mostra a variação nas concentrações iniciais e no equilíbrio das espécies envolvidas.

Tabela 3 - Concentrações iniciais e no equilíbrio das espécies envolvidas

Concentração molar inicial		Variação	Concentração molar no equilíbrio
N_2H_4	0,0	$+x$	x
H_3O^+	0,0	$+x$	x
$N_2H_5^+$	0,10	$-x$	$0,10 - x \approx 0,10$

Considerando $[N_2H_4] = [H_3O^+] = x$ e $x \ll 0,10$, tem-se:

$$5,9 \times 10^{-9} = \frac{x^2}{0,10}$$

$$x^2 = 5,9 \times 10^{-10}$$

$$x = 2,4 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$[H_3O^+] = 2,4 \times 10^{-5} \quad pH = -\log 2,4 \times 10^{-5} = 4,62$$

Portanto, o pH dessa solução é ácido.

Considerações sobre a hidrazina

A **hidrazina** (N_2H_4) é um líquido com propriedades similares a amônia e que devido à disposição espacial de seus dois átomos de hidrogênio, tem a característica de ser muito mais reativa que a amônia, podendo oxidá-la com hipoclorito de sódio. É primariamente utilizada como um produto químico intermediário na produção de produtos químicos para a agricultura e antioxidantes. É usada como propelente para satélites artificiais e como combustível mono-propelente para foguetes. Além disso, é utilizada como removedor de oxigênio de caldeiras e de sistemas de calafetação, polimerização de catalisadores e removedores de gases, além de entrar na composição de explosivos.



Qual a porcentagem de hidrólise (α) de uma solução $0,10 \text{ mol/L}$ de cloreto de piridina, C_5H_5NHCl ? Para a piridina, C_5H_5N , o valor de K_b é $1,7 \times 10^{-9}$.

This image shows a single page of white paper with horizontal blue lines, resembling notebook paper. The lines are evenly spaced and run across the width of the page. There are no margins, text, or other markings on the paper.

No quarto caso, cujos sais são derivados de ácidos fracos e bases fracas, as soluções podem ser ácidas, neutras ou básicas, porque o cátion e o ânion do sal sofrem hidrólise. O pH de tal solução salina é determinado pela extensão relativa das reações de hidrólise de cada íon. É possível prever qualitativamente o pH . Por exemplo, se o K_a do ácido fraco e o K_b da base fraca são idênticos, a extensão das hidrólises do cátion e do ânion é exatamente a mesma, ou seja a constante de hidrólise – K_h do cátion é exatamente igual ao K_h do ânion e portanto, a solução será neutra. Se por outro lado, o K_h do cátion apresentar um valor superior ao do ânion, a solução será ácida e finalmente, se este valor for inferior a constante de hidrólise do ânion, a solução salina será básica.

Exemplo 3

Considere uma solução de acetato de amônio.

$$K_a \text{ do ácido acético} = 1,8 \times 10^{-5}$$

$$K_b \text{ da amônia} = 1,8 \times 10^{-5}$$

$$K_{hc} = \frac{K_w}{K_b} = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{1,8 \times 10^{-5}} = 5,6 \times 10^{-6}$$

$$K_{hc} = \text{constante de hidrólise do cátion}$$

$$K_{ha} = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{1,8 \times 10^{-5}} = 5,6 \times 10^{-6}$$

$$K_{ha} = \text{constante de hidrólise do ânion}$$

$$K_{hc} = K_{ha} \Rightarrow pH \text{ neutro}$$



Atividade 4

Exercício de Fixação

Utilize o caderno complementar para obter a constante de ionização ácida (K_a) e a constante de basicidade (K_b) e, em seguida, identifique se o pH das soluções dos sais relacionados abaixo será ácido, neutro ou básico.

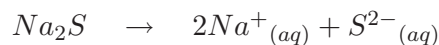
- 1) Cianeto de amônio (NH_4CN)
- 2) Formiato de amônio. (NH_4CHO_2)



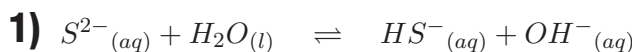
Utilize as referências relacionadas no final da aula e cite 5 tipos de sais derivados de ácidos fracos e bases fracas.

[illegible]

Nesse momento, será possível iniciar o estudo da hidrólise de sais de ácidos polipróticos. Um exemplo clássico desse tipo de sal é o sulfeto de sódio – Na_2S , derivado de um ácido fraco poliprótico, H_2S e uma base forte, $NaOH$. Conforme visto anteriormente, nesse caso apenas o ânion sofre hidrólise, conforme discriminado a seguir:

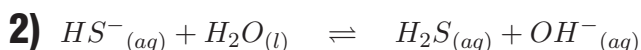


Para um sal dessa natureza, ocorrerá duas etapas de hidrólise.



$$K_{h1} = \frac{K_w}{K_{a2}} = \frac{[HS^{-}][OH^{-}]}{[S^{2-}]}$$

K_{a2} é a constante de ionização ácida para o ácido fraco HS^{-} .



$$K_{h2} = \frac{K_w}{K_{a1}} = \frac{[H_2S][OH^{-}]}{[HS^{-}]}$$

K_{a1} é a constante de ionização ácida para o ácido fraco H_2S .

As grandezas relativas das duas constantes de equilíbrio (K_{h1} e K_{h2}), na maioria dos casos, indicam que a segunda reação de hidrólise ocorre em extensão desprezível, comparada à primeira; sendo necessário utilizar apenas K_{h1} para determinar o pH de uma solução aquosa deste sal.



Atividade 6

Exercício de Fixação

O carbonato de sódio ou carbonato sódico é um sal branco e translúcido de fórmula química Na_2CO_3 , usado entre outras coisas na fabricação de sabão, vidro e tintas. É conhecido comumente de “barrilha” ou “soda” (não confundir com a soda cáustica que possui na composição o hidróxido de sódio). Calcule o pH de uma solução aquosa de Na_2CO_3 $0,05 \text{ mol/L}$. Dados: $K_{a1} = 4,3 \times 10^{-7}$ e $K_{a2} = 5,6 \times 10^{-11}$.

Resumo

As soluções salinas podem apresentar pH ácido, neutro ou básico em função do tipo de ácido ou base que origina o sal. A reação envolvida nesse processo é denominada “hidrólise”. As soluções salinas derivadas de ácidos fortes e bases fortes não sofrem hidrólise e caracterizam um potencial hidrogeniônico neutro. Os sais de ácidos fracos e bases fortes apresentarão um pH básico, Os derivados de ácidos fortes e bases fracas um pH ácido e finalmente os que são derivados de ácidos fracos e bases fracas podem apresentar um pH ácido, neutro ou básico, dependendo da extensão relativa da hidrólise dos cátions e ânions.

Autoavaliação

- 1** Uma solução $0,10 \text{ mol/L}$ do sal de sódio de um ácido monoprótico possui o $pH = 9,35$. Qual o K_a desse ácido fraco?
- 2** O benzoato de sódio é usado, muitas vezes, como um produto para conservar alimentos embalados. Qual seria o pH de uma solução $0,020 \text{ mol/L}$ de benzoato de sódio? $K_a = 6,5 \times 10^{-5}$
- 3** Veronal, um barbitúrico, é, geralmente, utilizado como seu sal de sódio. Qual o pH de uma solução $NaC_8H_{11}N_2O_3$ que contém 10 mg da droga em 250 cm^3 de solução? Para o Veronal, $HC_8H_{11}N_2O_3$, o valor de K_a é $3,7 \times 10^{-8}$.
- 4** A partir das informações obtidas no caderno complementar, identifique se as soluções dos sais relacionados abaixo, apresentarão um pH ácido, neutro ou básico.
 - a)** Propionato de amônio
 - b)** Benzoato de amônio
- 5** Calcule as concentrações de H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-} , H_3O^+ e OH^- presentes no $Na_2CO_{3(aq)}$ $0,0456 \text{ mol/L}$. $K_{a1} = 4,3 \times 10^{-7}$ e $K_{a2} = 5,6 \times 10^{-11}$

Referências

ATKINS, P. W.; JONES, L. **Princípios de Química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. Porto Alegre: Bookman, 2001.

BRADY, J. E. **Química geral**. 2. ed. Rio de Janeiro: Editora LTC, 1986.

BROWN, Theodore L.; LEMAY, H. Eugene; BURSTEN, Bruce E. **Química**: a ciência central. 9. ed. New Jersey: Prentice Hall, 2005.

RUSSEL, J. B. **Química geral**. São Paulo: Editora McGraw Hill, 1982.

VOGEL, A. **Química analítica qualitativa**. São Paulo: Editora Mestre Jou, 1981.

WIKIPÉDIA. **Hidrazina**. Disponível em: <<http://pt.wikipedia.org/wiki/Hidrazina>>. Acesso em: 10 nov. 2007.

Anotações

This image shows a blank sheet of white paper with horizontal blue ruling lines. The lines are evenly spaced and run across the width of the page. There are no margins or other markings on the paper.

[illegible]

Unidade 1 – Aspectos importantes do
equilíbrio químico em solução aquosa

Solução-tampão

Aula

3



Apresentação

Nesta aula, serão finalizados, com o estudo das soluções-tampão, os principais conceitos que envolvem aspectos importantes do equilíbrio em solução aquosa. Será possível você verificar que tais soluções são extremamente utilizadas no dia-a-dia de um laboratório, seja para efetuar a calibração de um pH metro ou na obtenção de substâncias químicas, quando se deseja controlar de forma adequada o potencial hidrogeniônico (pH). No final da aula, será realizado um experimento no qual você medirá o pH em uma solução-tampão com diferentes proporções do ácido e do seu sal derivado.

Objetivos

- 1 Aprender o significado e conhecer os tipos de solução-tampão.
- 2 Determinar o pH de uma solução-tampão a partir da utilização da equação de *Henderson-Hasselbalch*.
- 3 Entender como atua um tampão ácido e básico.
- 4 Aprender a preparar uma solução-tampão.



Generalidades

Em muitos procedimentos analíticos, há necessidade de manter o pH praticamente inalterado, o que favorece a obtenção de precipitados, formação de complexos, solubilização de compostos etc. Para que isso ocorra, é necessário utilizar um tampão, ou solução-tampão, que são soluções que contêm um par ácido-base conjugado fraco e que podem resistir às variações de pH mesmo com a adição de um ácido ou uma base forte. As soluções-tampão têm muitas aplicações importantes no laboratório e na medicina.

Um dos exemplos mais clássicos que mostra a importância dos tampões nos seres vivos é o sangue humano, fluido que transporta o oxigênio por todas as partes do corpo. O sangue apresenta um pH ligeiramente básico e é considerado normal na faixa de 7,35 a 7,45. Qualquer alteração desse intervalo pode ter efeitos que rompem significativamente a estabilidade das membranas das células, estruturas das proteínas e das atividades das enzimas. Se o pH cair abaixo de 6,8 ou subir acima de 7,8 pode resultar em morte. Uma outra aplicação importante é o controle de pH nas análises microbiológicas para favorecer o crescimento de microorganismos.



Atividade 1

Pesquisa

Por meio da *Internet*, pesquise sobre o efeito da alteração do pH no organismo.

Composição de soluções-tampão

Um tampão resiste às variações do pH porque contém espécies ácidas e básicas para neutralizar os íons OH^- e H^+ , respectivamente. Assim, os tampões são geralmente preparados pela mistura de um ácido fraco ou de uma base fraca com um sal do ácido ou da base. A composição do tampão caracteriza a sua atuação como tampão ácido ou tampão básico. Assim, podemos citar o sistema ácido acético/acetato de sódio ($HC_2H_3O_2/NaC_2H_3O_2$) que atua em meio ácido e o sistema amônia/cloreto de amônio (NH_3/NH_4Cl) que atua em meio básico. Dessa forma, escolhendo os componentes apropriados e ajustando as respectivas concentrações relativas, é possível tamponar uma solução a virtualmente qualquer pH .



Atividade 2

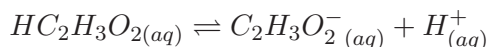
Pesquisa

Você já aprendeu o significado de uma solução tampão, agora pesquise nas referências tipos de solução-tampão e suas aplicações.

Cálculo do pH de um tampão ácido

Para você entender como é possível determinar o pH de um tampão ácido, vamos considerar o exemplo do sistema citado anteriormente, composto pelo ácido acético e acetato de sódio ($HC_2H_3O_2/NaC_2H_3O_2$).

O equilíbrio de ionização do ácido acético é o seguinte:



A constante de ionização ácida (K_a) pode ser calculada aplicando-se a Lei de Ação das Massas.

$$K_a = \frac{[H^+][C_2H_3O_2^-]}{[HC_2H_3O_2]}$$

Resolvendo essa expressão, é possível determinar a $[H^+]$, assim temos:

$$[H^+] = K_a \frac{[HC_2H_3O_2]}{[C_2H_3O_2^-]}$$

$$\text{Aplicando o logaritmo: } \log[H^+] = \log K_a \left(\frac{[HC_2H_3O_2]}{[C_2H_3O_2^-]} \right)$$

Multiplicando a equação por (-1), temos:

$$-\log[H^+] = -\log K_a \left(\frac{[HC_2H_3O_2]}{[C_2H_3O_2^-]} \right) = -\log K_a - \log \frac{[HC_2H_3O_2]}{[C_2H_3O_2^-]}$$

Uma vez que $-\log[H^+] = pH$ e $-\log K_a = pK_a$, temos:

$$pH = pK_a - \log \frac{[HC_2H_3O_2]}{[C_2H_3O_2^-]} = pK_a + \log \frac{[C_2H_3O_2^-]}{[HC_2H_3O_2]}$$

Em geral, $[Sal] = [\text{ânion}]$, assumindo a completa dissociação do sal, logo:

$$pH = pK_a + \log \frac{[sal]}{[ácido]}$$

Equação de *Henderson-Hasselbalch*

Exemplo 1

Qual é o pH de uma solução tampão de $0,12 \text{ mol/L}$ de ácido láctico ($HC_3H_5O_3$) e $0,10 \text{ mol/L}$ de lactato de sódio? K_a do ácido láctico = $1,4 \times 10^{-4}$.

Solução

$$pK_a = -\log \text{ de } K_a = -\log 1,4 \times 10^{-4}$$

$$pK_a = 3,85$$

$$pH = pK_a + \log \frac{[Sal]}{[Acido]}$$

$$pH = 3,85 + \log \frac{[0,10]}{[0,12]} = 3,77$$

O pH da solução-tampão é 3,77.



Atividade 2

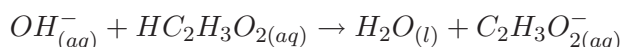
Exercício de Fixação

Uma solução-tampão é preparada pela adição de $20,0\text{g}$ de ácido acético ($HC_2H_3O_2$) e $20,0 \text{ g}$ de acetato de sódio ($NaC_2H_3O_2$) em água suficiente para formar $2,00 \text{ L}$ de solução. Determine o pH dessa solução.

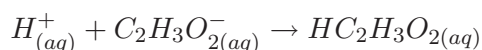
Atuação de uma solução-tampão ácida

Você aprendeu a calcular o pH de uma solução-tampão ácida. Agora, é possível você entender como atua uma solução-tampão ácida quando são adicionados os íons OH^- e H^+ provenientes de uma base ou ácido forte.

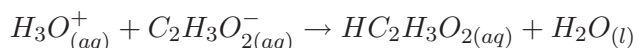
Se os íons OH^- são adicionados à solução-tampão, eles reagem com o componente ácido do tampão para produzir água e o componente básico, diminuindo, portanto, a concentração de OH^- , e praticamente não alterando o pH . Um exemplo disso seria a adição de OH^- à solução-tampão $(HC_2H_3O_2)/(NaC_2H_3O_2)$ em que a hidroxila reagiria com o componente ácido da seguinte forma:



Por outro lado, se os íons H^+ são adicionados a esse tampão, eles reagem com o componente básico do tampão, restabelecendo a formação do ácido, conforme mostrado na reação a seguir.



Essa reação também pode ser melhor representada ao se usar H_3O^+ , indicando a formação de água.



Na Figura 1, é mostrado um fluxograma indicando o que ocorre quando é adicionado um ácido ou uma base forte em uma solução-tampão.

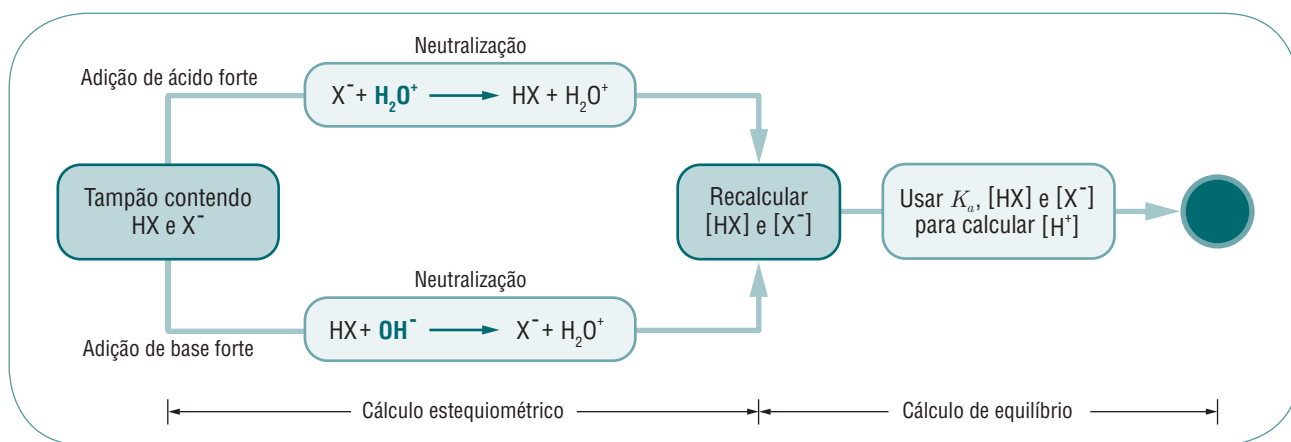


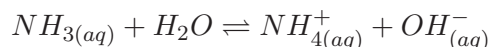
Figura 1 – Fluxograma indicando ação provocada pela adição de um ácido ou base forte em uma solução-tampão

Fonte: Brown, Lemay e Bursten (2005).

Cálculo do pH de um tampão básico

Agora, você vai entender como é possível calcular o pH de um tampão básico. Para isso, vamos considerar, nesse exemplo, o sistema amônia/cloreto de amônio (NH_3/NH_4Cl).

O equilíbrio de ionização da amônia é o seguinte:



A constante de basicidade (K_b) pode ser calculada aplicando-se a Lei de Ação das Massas.

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$$

Resolvendo essa expressão para a constante de basicidade (K_b), temos:

$$[OH^-] = K_b \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]}$$

Aplicando o logaritmo:

$$\log[OH^-] = \log \left(K_b \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} \right)$$

Multiplicando a equação por (-1), temos:

$$-\log[OH^-] = -\log \left(K_b \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} \right) = -\log K_b - \log \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]}$$

Uma vez que $-\log[OH^-] = pOH$ e $-\log K_b = pK_b$, temos:

$$pOH = pK_b - \log \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} = pK_b + \log \frac{[NH_4^+]}{[NH_3]}$$

Em geral,

$$pOH = pK_b + \log \frac{[Sal]}{[base]}$$



Atividade 4

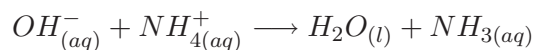
Exercício de Fixação

Um tampão é preparado pela adição de 5,0 g de amônia (NH_3) e 20,0 g de cloreto de amônio (NH_4Cl) em água suficiente para formar 2,50 L de solução. Qual é o pH desse tampão?

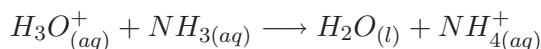
Atuação de uma solução-tampão básico

Você aprendeu a calcular o pH de um tampão básico. Agora é possível você entender como atua esse tampão quando são adicionados os íons OH^- e H_3O^+ provenientes de uma base ou ácido forte, respectivamente.

Considere uma solução-tampão composta de NH_3/NH_4Cl . Os íons OH^- fornecidos por meio de uma base forte como, por exemplo, uma solução aquosa de $NaOH$, removem prótons dos íons NH_4^+ para produzir moléculas de H_2O e NH_3 , conforme mostrado a seguir.



Por outro lado, se ocorre a adição de um ácido forte, como uma solução de HCl , os prótons fornecidos ligam-se às moléculas de NH_3 para formar íons NH_4^+ e, consequentemente, são removidos da solução.



O equilíbrio envolvido permite que o OH^- e H_3O^+ adicionado sejam consumidos e o pH da solução-tampão permaneça praticamente inalterado.

Escolha de um tampão adequado

Os tampões resistem mais eficazmente à variação de pH em qualquer sentido quando as concentrações de ácido fraco e base conjugada são aproximadamente as mesmas.

Agora, você será capaz de escolher a solução-tampão mais adequada para uma aplicação. Geralmente, é selecionado um tampão cuja forma ácida tem pK_a próximo do pH desejado. Considerando a Tabela 1, se você precisar de uma solução-tampão que atue em pH ácido em torno de 3,37, então, uma escolha possível é preparar uma solução com o ácido nitroso e o seu sal derivado, sendo o tampão ácido HNO_2/NO_2^- .

Tabela 1 – Sistemas tamponantes típicos

Tampões ácidos pK_a	Tampões básicos pK_a
$CH_3COOH/CH_3CO_2^-$ 4,75	NH_4^+/NH_3 9,25
HNO_2/NO_2^- 3,37	$(CH_3)_3NH^+/(CH_3)_3N$ 9,81
$HClO_2/ClO_2^-$ 2,00	$H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$ 7,21

Observação – Um tampão age efetivamente dentro de uma faixa de \pm unidade de pK_a .



Atividade 5

Exercício de Fixação

Você deseja preparar 1 L de uma solução-tampão com $pH = 4,30$. Uma lista de ácidos possíveis e suas bases conjugadas estão relacionadas a seguir. Qual combinação deve ser selecionada?

Ácido	Base conjugada	K_a	pK_a
HSO_4^-	SO_4^{2-}	$1,2 \times 10^{-2}$	1,92
CH_3COOH	$CH_3CO_2^-$	$1,8 \times 10^{-5}$	4,74
HCO_3^-	CO_3^{2-}	$4,8 \times 10^{-11}$	10,32

Você aprendeu aspectos importantes relacionados ao uso de uma solução-tampão. Na sequência, realize o experimento e aproveite para tirar todas as dúvidas.

Experimento 2

Aprendendo a preparar uma solução-tampão

Para realizar o experimento no laboratório, é imprescindível que você não se esqueça de utilizar os EPI's (Equipamentos de Proteção Individual), como jaleco, luvas e óculos de proteção. É importante seguir todos os cuidados necessários aos manuseios de reagentes, vidrarias e materiais existentes no laboratório, conforme estudado na disciplina Medidas e Transformações Químicas.

Procedimento experimental

Nesse experimento, você irá preparar as soluções de ácido acético e acetato de sódio. Nesse caso, faça uma revisão da aula que trata da preparação de solução, da disciplina Medidas e Transformações Químicas,.

Os equipamentos, materiais e reagentes utilizados na realização do experimento estão relacionados nas tabelas 2, 3 e 4, respectivamente.

Tabela 2 – Materiais utilizados

Material	Capacidade	Quantidade
Balão volumétrico	200 mL	04
Bastão de vidro	-	01
Becker	100 mL	02
Becker	250 mL	01
Pisseta	-	01

Tabela 3 – Reagentes

Reagentes	Capacidade	Quantidade
Ácido acético concentrado	1 L	01
Ácido clorídrico – 6 mol/L	-	
Acetato de sódio	250 g	01
Hidróxido de sódio – 6 mol/L	-	

Tabela 4 – Equipamentos

Equipamento	Quantidade
Balança analítica	01
Destilador	01

Preparação de solução

A partir do ácido acético ($HC_2H_3O_2$) concentrado, cujas informações no rótulo contêm 98,8% *p/p*, 1,05 g/mL e 60,0 g/mol e concentração 17,45 mol/L, prepare 0,5 L de solução de ácido acético 1 mol/L e uma solução 0,5 mol/L de acetato de sódio ($NaC_2H_3O_2$). A partir dessas soluções, prepare 200 mL de cada uma das seguintes soluções-tampão acetato/ácido acético e, usando a equação de *Henderson-Hasselbalch*, calcule o *pH* esperado para cada uma delas, em seguida meça o *pH* das soluções utilizando um papel indicador. Anote os resultados na tabela seguinte.

- a)** 0,020 mol/L em $NaC_2H_3O_2$ e 0,580 mol/L em $HC_2H_3O_2$
- b)** 0,100 mol/L em $NaC_2H_3O_2$ e 0,500 mol/L em $HC_2H_3O_2$
- c)** 0,300 mol/L em $NaC_2H_3O_2$ e 0,300 mol/L em $HC_2H_3O_2$
- d)** 0,500 mol/L em $NaC_2H_3O_2$ e 0,100 mol/L em $HC_2H_3O_2$

Resultado

Soluções	<i>pH</i> calculado	<i>pH</i> medido
a		
b		
c		
d		

Agora, adicione em cada solução-tampão preparada gotas de ácido clorídrico 6 mol/L e, posteriormente, de $NaOH$ 6 mol/L, e meça o *pH* utilizando papel indicador universal. Anote as observações no espaço destinado a elas.

Resumo

Nesta aula, você teve a oportunidade de entender um tipo particularmente importante de mistura ácido-base, que é a de um par ácido-base conjugado fraco. Tais misturas funcionam como soluções-tampão ou mais comumente denominado **tampões**. A adição de pequenas quantidades, até mesmo de um ácido forte ou de uma base forte, à solução-tampão provoca apenas pequenas variações no pH , uma vez que o tampão reage com o ácido ou a base adicionada. As soluções-tampão são geralmente preparadas a partir de um ácido fraco e de um sal derivado ou de uma base fraca e de um sal derivado. A relação entre o pH , o pK_a e as concentrações de um ácido e respectiva base conjugada pode ser expressa pela equação de *Henderson-Hasselbalch*. Foi possível também entender a atuação e os principais tipos de solução-tampão utilizadas no dia-a-dia de um laboratório. Na aula experimental, foi preparada 4 soluções-tampão e o pH foi calculado e medido.

Autoavaliação

- 1 A 0,4L de água foram adicionados 0,1mol de NH_3 e 0,1mol de NH_4Cl . Se o volume final é de 0,4L, qual a concentração de $[OH^-]$ na solução resultante?
- 2 Iguais números de mols de ácido fraco HA e do seu sal NaA são dissolvidos em um copo de água. Se o pH da solução é 3,13, qual o valor de K_a ?
- 3 Quantos mols de cloreto de amônio deveriam ser adicionados a 25,0mL de NH_3 0,20 mol/L para baixar o pH até 8,50? (admita que não haja variação de volume). Dado $K_b = 1,8 \times 10^{-5}$.
- 4 Qual quantidade de matéria de hipobromito de sódio ($NaBrO$) deve ser adicionada a 1,00 L de 0,050 mol/L de ácido hipobromoso para formar uma solução-tampão de $pH = 9,15$? Suponha que não ocorra aumento de volume quando o $NaBrO$ for adicionado.
- 5 Calcule o pH de uma solução formada pela mistura de 55 mL de 0,20 mol/L de $NaHCO_3$ com 65 mL de 0,15 mol/L de Na_2CO_3 .

Referências

ATKINS, P. W.; JONES, L. **Princípios de Química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. Porto Alegre: Bookman, 2001.

BRADY, J. E. **Química geral**. 2. ed. Rio de Janeiro: Editora LTC, 1986.

BROWN, Theodore L.; LEMAY, H. Eugene; BURSTEN, Bruce E. **Química**: a ciência central. 9. ed. New Jersey: Prentice Hall, 2005.

RUSSEL, J. B. **Química geral**. São Paulo: Editora McGraw Hill, 1982.

Anotações

[illegible]

[illegible]

Unidade 2 – Análise sistemática de cátions e ânions

Análise sistemática de cátions e ânions

Aula

4





Apresentação da unidade

Nas aulas 1 (Precipitação e solubilidade), 2 (Hidrólise) e 3 (Solução-tampão) da unidade 1, você aprendeu conceitos importantes sobre produto de solubilidade (k_{ps}), solubilidade molar, formação de precipitados, técnicas semi-micro de análises, hidrólise e solução-tampão. Tais assuntos são fundamentais para o entendimento dos princípios da Análise Química e são necessários para que você realize as aulas experimentais com sucesso, possibilitando um melhor entendimento desses conceitos. Nesta unidade, constituída pela aula 4, você aprenderá os princípios da análise qualitativa, a partir do conhecimento de testes analíticos disponíveis para a identificação dos principais cátions e ânions, seja utilizando reações químicas por via úmida ou identificação dos cátions utilizando o teste de chama.

Apresentação

Esta aula é constituída pela análise sistemática dos cinco grupos de cátions, na qual será possível você aprender a identificá-los a partir de reações específicas. Complementando esta unidade, serão realizados dois experimentos: o primeiro envolve a identificação de cátions do grupo IV, constituído pelos íons Ca^{2+} , Sr^{2+} e Ba^{2+} , e no segundo experimento será realizado testes de chama que permitirão a identificação de alguns cátions a partir das diferentes colorações apresentadas na chama. Nesta unidade, os demais experimentos serão visualizados por meio de vídeo-aula, tendo a participação de professores e alunos, e serão disponibilizados para que ao término da unidade você tenha a capacidade de montar e realizar o experimento no laboratório.

Objetivos

- 1 Conhecer a origem da análise química qualitativa.
- 2 Classificar os cátions em relação aos seus grupos.
- 3 Saber como utilizar as técnicas semi-micro de análises.
- 4 Saber identificar os cátions do grupo IV – Ca^{2+} , Sr^{2+} e Ba^{2+} no laboratório, utilizando reações químicas específicas.
- 5 Identificar qualitativamente cátions a partir do ensaio por via seca (teste de chama).



Generalidades

A Química Analítica é uma ciência que consiste em um conjunto de idéias e métodos poderosos úteis em todos os campos da ciência, sendo observadas muitas vezes informações quantitativas e qualitativas durante uma análise. A análise qualitativa estabelece a identidade química das espécies presentes em uma amostra e a análise quantitativa determina as quantidades relativas das espécies, ou analitos, em termos numéricos. Nesta unidade, será possível entender os princípios da análise qualitativa que utiliza dois tipos de ensaios: reações por via úmida e reações por via seca. As primeiras são aplicáveis às substâncias em solução e as últimas às substâncias sólidas.

A análise química qualitativa teve sua origem na Antiguidade. Há cerca de 2000 anos, Caius Plinius Secundus (23 – 79 d.C) fez o primeiro registro de um teste químico de análise qualitativa, o qual consistia em detectar a contaminação de sulfato de ferro II em acetato de cobre II, a partir do tratamento de uma tira de papiro embebida em extrato de noz de galha (ácido tânico) com a solução sob exame. Se a tira adquirisse a cor preta, indicava presença do sulfato de ferro II.

Na segunda metade do século XVII, Robert Boyle (1627-1691) fez uso de reações químicas para identificar várias substâncias e introduziu o *volatile sulphureous spirit* (sulfeto de hidrogênio) para fins analíticos. Até essa época, os métodos de análise por via úmida eram principalmente qualitativos e baseados nas propriedades químicas dos elementos.

Otto Tachenius (aproximadamente em 1650) e Sigismund Andréas Marggraf (1709 – 1782) também contribuíram para que grande parte das reações químicas conhecidas e usadas em análise qualitativa inorgânica já tivesse sido descoberta até o fim do século XVIII. Entretanto, somente no século XIX, a análise sistemática dos elementos foi introduzida através dos trabalhos de Heinrich Rose (1795 – 1864) e de Carl Remigius Fresenius (1818 – 1897), publicados em 1829 e 1841, respectivamente.

A análise qualitativa apresentou avanços significativos no final do século XIX e no início do século XX, respectivamente, com os trabalhos de Theodor Heinrich Behrens (1843 – 1905), sobre técnicas microscópicas de análise, e de Fritz Feigl (1891-1971) e colaboradores, sobre os testes de toque (*spot tests*). Esses trabalhos, publicados em livros, vieram consolidar essa nova área da análise química.

Quanto à particularidade do estudo da análise qualitativa, é importante destacar as seguintes observações.

- A análise qualitativa revela a identidade dos elementos e compostos de uma amostra.
- A análise quantitativa indica a quantidade de cada substância presente em uma amostra.
- Os analitos são os componentes de uma amostra a serem determinados e sobre o qual informações analíticas estão sendo almejadas.



Atividade 1

Pesquisa

Pesquise na *Internet* sobre a vida e obra de Caius Plinius Secundus, Carl Remigius Fresenius e Fritz Feig, apresentando as principais contribuições desses pesquisadores na análise química.

Classificação dos cátions em grupos analíticos

Para fins de análise qualitativa sistemática, os cátions são classificados em cinco grupos, tomando-se por base sua peculiaridade a determinados reagentes, específicos para cada grupo. A partir do uso desses reagentes, será possível tirar conclusões sobre a presença ou ausência de grupos de cátions, além de separar tais conjuntos para uma posterior análise. A classificação dos grupos com os respectivos cátions estão relacionados na Figura 1.

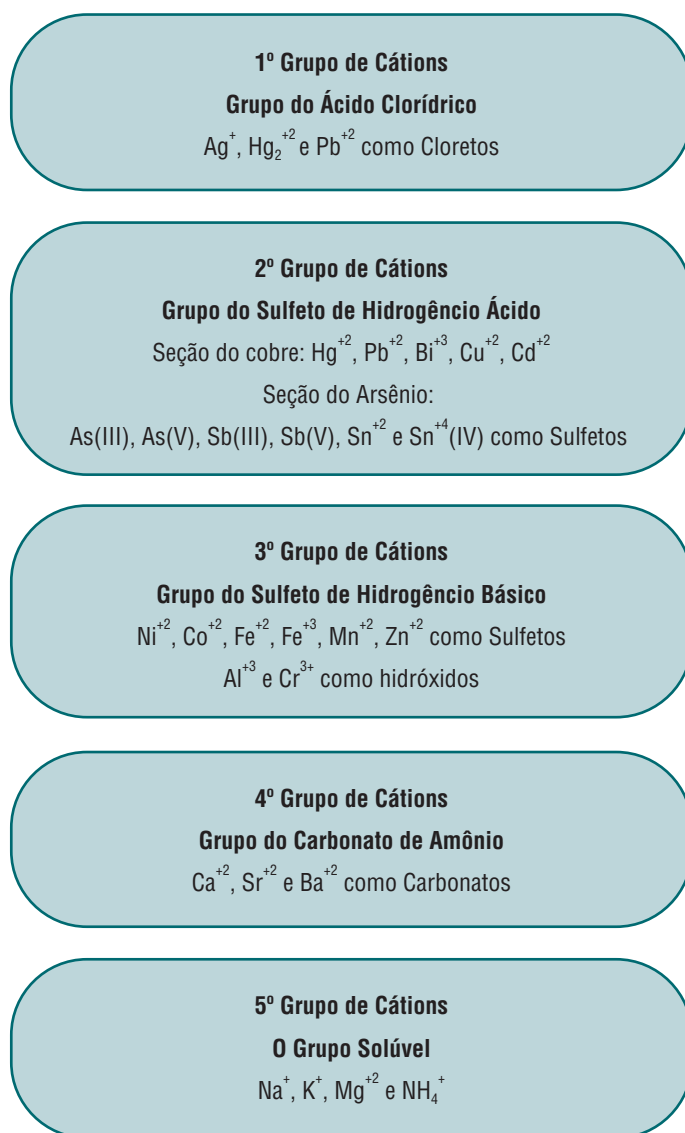


Figura 1 – Classificação sistemática dos cátions

Análise qualitativa por via úmida

Como você percebeu na classificação dos grupos de cátions que cada grupo, com exceção daquele constituído pelos íons Na^+ , K^+ e NH_4^+ , possui um reagente precipitante que formam compostos insolúveis com todos os cátions do grupo e que por esse motivo recebe o nome de reagente de grupo. Alguns autores, como N. Bacan e V. N. Alexéiev, adotam a seguinte classificação: Grupo I (Na^+ , K^+ e NH_4^+); Grupo II (Mg^{2+} , Ba^{2+} , Ca^{2+} e Sr^{2+}); Grupo III (Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} e Mn^{2+}); Grupo IVA (Hg^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} , Cu^{2+} e Cd^{2+}); Grupo IVB (As^{3+} , As^{5+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} , Sn^{2+} e Sn^{4+}); e Grupo V (Ag^+ , Pb^{2+} e Hg_2^{2+}). Tal classificação foi proposta inicialmente pelo alemão C. R. Fresenius (1818 -1897), considerado o pai da análise qualitativa.

Autores como Vogel, Moeller e O'Connor e Curtman adotaram a mesma classificação, porém com uma seqüência inversa à proposta por Fresenius, conforme mostrado na Figura 1. Essa divisão dos grupos de cátions será utilizada nesta aula.

Na seqüência, serão mostrados os procedimentos analíticos realizados na identificação dos diferentes grupos de cátions e, dessa forma, você será capaz de entender o funcionamento dessas separações.

1º grupo de cátions

O primeiro grupo de cátions é constituído pelos íons Ag^+ , Pb^{2+} e Hg_2^{2+} , os quais são precipitados como cloretos insolúveis ($AgCl$, $PbCl_2$ e Hg_2Cl_2) pela adição de pequeno excesso de ácido clorídrico diluído. Todos esses cloretos tornam-se mais solúveis com o aumento da temperatura, mas o efeito só é pronunciado no caso do cloreto de chumbo. Assim, é possível separá-lo dos demais precipitados. As principais reações envolvidas durante essa separação é mostrada a seguir. Para complementar o aprendizado, é necessário que você assista à vídeo-aula 1, que mostra todas as etapas realizadas no laboratório para identificação dos cátions do grupo 1, após isso, discuta os resultados com o tutor da disciplina.

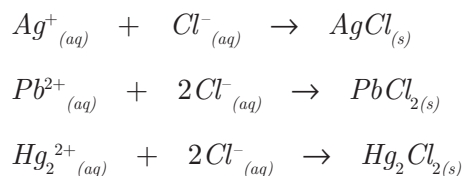


Atividade 2

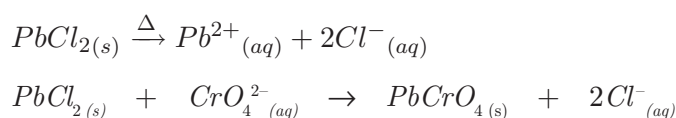
Pesquisa

Antes de você iniciar a discussão sobre a identificação dos cátions Ag^+ , Pb^{2+} e Hg_2^{2+} , pesquise nas referências e na *Internet* informações sobre os elementos químicos prata, chumbo e mercúrio.

Na análise dos cátions do grupo I, inicialmente, nas soluções contendo os cátions Ag^+ , Pb^{2+} e Hg_2^{2+} , é adicionada uma solução de ácido clorídrico para formação dos respectivos cloretos de prata, chumbo e mercúrio, conforme reações relacionadas a seguir:



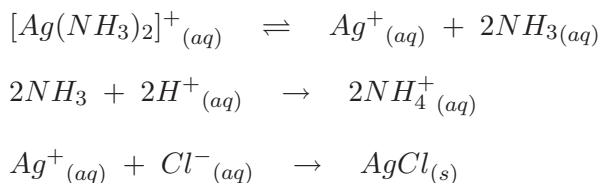
Após o aquecimento dos precipitados formados em solução aquosa, é possível perceber o aumento da solubilidade do $PbCl_2$, uma vez que ele é facilmente convertido em $PbCrO_4$, um precipitado amarelo-brilhante, conforme reações a seguir.



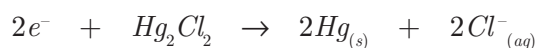
O resíduo proveniente da extração com água quente é uma mistura do cloreto de prata e de mercúrio (I). Esses dois sólidos diferem na reação com a amônia, o que torna possível a separação deles com esse reagente. O cloreto de amônio é dissolvido na forma de um complexo de prata (I) com amônia, fracamente dissociado, denominado diaminprata (I). Veja a reação a seguir e faça uma revisão da aula 7 (A história e nomenclatura dos compostos de coordenação), a qual integra a disciplina Diversidade Química do Ambiente. Aproveite e faça uma revisão sobre esse assunto.



Assim, quando a solução do complexo é acidificada com ácido nítrico, a amônia é convertida no íon amônio, que não reage com íon prata, e o cloreto de prata precipita novamente.



A amônia provoca uma desproporcionamento no cloreto de mercúrio (I). Metade do mercúrio (I) é reduzida a mercúrio livre, que é preto e se apresenta numa forma finamente dividida.



E a outra metade é oxidada a aminocloreto de mercúrio (II)



A formação do resíduo preto é, em geral, uma indicação suficiente da presença original de mercúrio (I).



Atividade 3

Exercício de Fixação

Agora assista à vídeo-aula 1 (Identificação dos cátions do grupo 1) e faça um resumo dos procedimentos realizados na identificação desses cátions, apresentando as reações químicas envolvidas.

2º grupo de cátions

O segundo grupo de cátions é constituído pelos íons Hg^{+2} , Pb^{+2} , Bi^{+3} , Cu^{+2} , Cd^{+2} , As (III), As (V), Sb (III), Sb (V), Sn^{+2} e Sn^{+4} e são precipitados como sulfeto pelo uso de uma solução saturada de sulfeto de hidrogênio (H_2S), seja ela preparada a partir do gás ou pela hidrólise da tioacetamida (CH_3CSNH_2). Como esse grupo é muito grande, é conveniente dividi-lo tomando por base o caráter ácido ou básico dos sulfetos. Assim, a divisão fornece dois subgrupos denominados seção do cobre ou grupo II-A, constituído pelos cátions Hg^{+2} , Pb^{+2} , Bi^{+3} , Cu^{+2} , Cd^{+2} e seção do arsênio ou grupo II-B, representado pelos cátions As (III), As (V), Sb (III), Sb (V), Sn^{+2} e Sn^{+4} . Uma base forte, como o KOH $0,5\ mol\ L^{-1}$, dissolve os sulfetos ácidos de arsênio, antimônio e de estanho com a conseqüente formação de oxi e tio-ânions. As principais reações envolvidas durante essa separação é mostrada a seguir. Para complementar o aprendizado, é necessário que você assista à vídeo-aula 2 que mostra todas as etapas realizadas no laboratório para identificação dos cátions do grupo II – A e, em seguida, discuta os resultados com o tutor da disciplina.

A característica mais notável desses elementos é a afinidade por sulfetos. Os íons desse grupo formam sulfetos escassamente solúveis que são precipitados quando uma solução moderadamente ácida é saturada com H_2S . Por causa da solubilidade moderada do $PbCl_2$ e da baixa solubilidade do PbS , o íon chumbo (II) é um membro desse grupo, bem como do grupo I de cátions. A formação dos sulfetos é demonstrada não só por sua precipitação conjunta como um grupo, mas também pela ocorrência na natureza de muitos minerais de sulfetos como PbS (galena), $CuFeS_2$ (calcopirita), HgS (cinabre) e Sb_2S_3 (estibinita).

Seção do cobre ou grupo II-A

Os cátions desse grupo formam compostos insolúveis com o íon sulfeto ou íon hidróxido. A separação dos cátions desses dois grupos é possível em função da solubilidade excepcionalmente baixa dos sulfetos, conforme observado pelos valores da constante do produto de solubilidade, visualizado na tabela a seguir.

Tabela 1 – Características dos precipitados dos cátions da seção do cobre

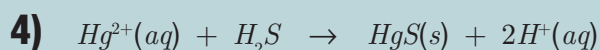
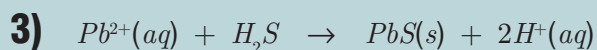
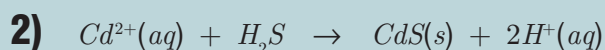
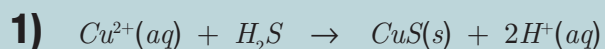
COMPOSTO	COR
HgS	Preto
PbS	Preto
CuS	Preto
CdS	Amarelo
Bi_2S_3	Marrom

A formação dos sulfetos pode ser obtida a partir de uma solução saturada de H_2S , preparada a partir do gás ou pela hidrólise da tioacetamida, permitindo na sequência a reação com os diferentes cátions do grupo, conforme mostrado a seguir.

Hidrólise da tioacetamida

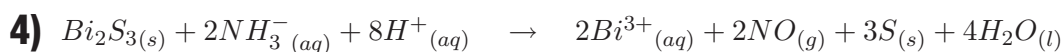
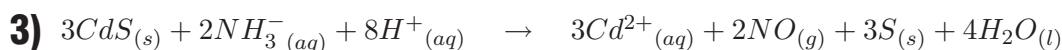
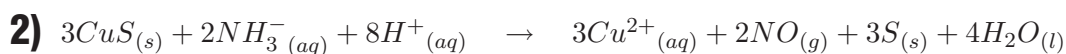
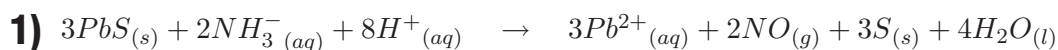


Reações iônicas para formação dos sulfetos metálicos



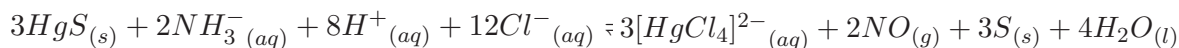
Separação e identificação do mercúrio

Na análise da seção do cobre, após a formação dos respectivos sulfetos, ocorre a separação do mercúrio (II) dos outros íons do grupo baseado na baixa solubilidade do HgS (sulfeto de mercúrio) em HNO_3 . Todos os sulfetos dessa seção se dissolvem nesse ácido diluído, exceto o HgS , devido a sua alta insolubilidade. As reações referentes à dissolução dos sulfetos são as seguintes:



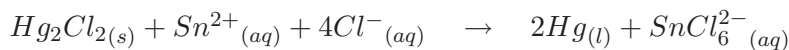
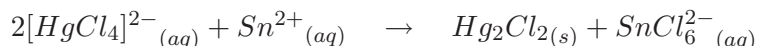
Após a separação do HgS , ele é dissolvido em água régia (mistura de HCl e HNO_3) na proporção de 3:1, respectivamente. Nessa etapa, ocorre a oxidação do sulfeto a enxofre elementar, removendo o Hg^{2+} na forma do complexo $[HgCl_4]^{2-}$, fracamente dissociado.

Reação



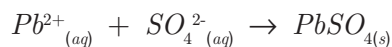
O mercúrio é identificado na solução utilizando o cloreto estânico ($SnCl_2$) como agente redutor, formando o Hg_2Cl_2 ou uma mistura cinza de Hg_2Cl_2 e mercúrio metálico. O excesso de água régia interfere e deve ser removido, por evaporação, antes do teste.

Reações

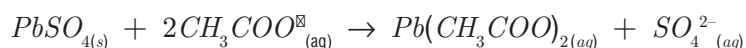


Separação e identificação do chumbo

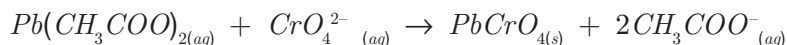
Após a separação do íon Hg^{2+} , a solução dos sulfetos em meio nítrico contém os íons Pb^{2+} , Bi^{3+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} e NO_3^- . O chumbo é separado precipitando-o como sulfato de chumbo branco, insolúvel, por meio de ácido sulfúrico. Os outros íons formam sulfatos solúveis no meio.



O sulfato de chumbo é dissolvido em presença de CH_3COONH_4 (acetato de amônio) a quente, conforme reação a seguir:

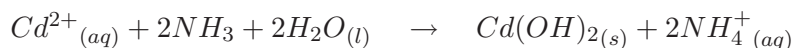
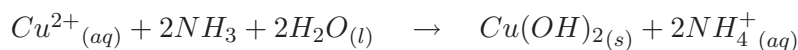
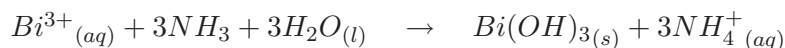


O chumbo é finalmente identificado precipitando-o como cromato de chumbo, amarelo:



Separação e identificação do bismuto

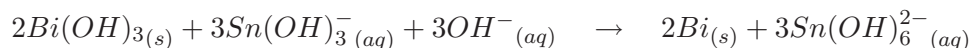
Após a remoção do chumbo, o bismuto é separado do cobre e do cádmio por precipitação como hidróxido, branco, mediante adição de um excesso de amônia. Inicialmente, há precipitação dos hidróxidos de bismuto (III), cobre (II) e cádmio.



Quando amônia em excesso é adicionada, os hidróxidos de Cobre (II) e cádmio se dissolvem devido à formação de tetramino complexos, fracamente dissociados. Por sua vez, o hidróxido de bismuto (III) é insolúvel em excesso de amônia.



A identificação do bismuto baseia-se na redução do hidróxido de bismuto branco a bismuto metálico, negro, por meio de solução de estanho de sódio, recentemente preparada:



Atividade 4

Exercício de Fixação

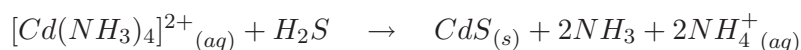
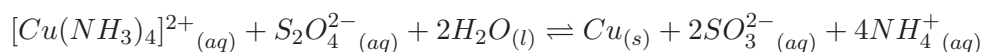
Qual a função da tioacetamida, água régia, cloreto estanho e estanho de sódio no grupo II-A de cátions – Seção do cobre?

Identificação do cobre

Se a solução resultante da separação do $Bi(OH)_3$ for azul, devido ao íon complexo $Cu(NH_3)_4^{2+}$, esta é uma indicação suficiente da presença de cobre (II).

Identificação do cádmio

A cor amarela do CdS é bastante característica para ser usada como um teste de identificação do cádmio, porém, é facilmente encoberta pelo CuS , preto, que precipita simultaneamente. Para separar o cobre do cádmio, antes da precipitação do sulfeto, é necessário reduzir o cobre (II) ao estado elementar com o íon ditionito ($S_2O_4^{2-}$), que não afeta o cádmio. Na ausência do íon Cu^{2+} , a precipitação do CdS amarelo pela tioacetamida pode ser observada na equação a seguir:



Nesta etapa, você acompanhou as principais reações envolvidas na separação e identificação dos cátions do grupo II – Seção do cobre. Agora, assista à vídeo-aula 2 e acompanhe todas as etapas realizadas nessa identificação.



Atividade 5

Pesquisa

Agora, pesquise as principais reações que envolvem a separação e identificação do grupo II – B (Seção do Arsênio) utilizando as referências recomendadas e a *Internet*.

3º grupo de cátions

O terceiro grupo de cátions é constituído pelos íons Mn^{+2} , Ni^{+2} , Co^{+2} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} e Zn^{2+} . Exceto os íons Cr^{3+} e Al^{3+} , os demais formam sulfetos insolúveis em meio alcalino, a partir da utilização da hidrólise da tioacetamida em presença de um tampão alcalino NH_3/NH_4Cl , que você já estudou na aula 3 (Solução-tampão) da unidade 1. Muitos dos íons do grupo III formam compostos coloridos e essa propriedade é empregada em suas identificações. Os íons Al^{3+} , Cr^{3+} e Fe^{3+} são precipitados como hidróxidos, enquanto os demais são precipitados como sulfetos. Os íons Al^{3+} , Cr^{3+} e Zn^{2+} são separados de outros íons usando-se propriedades anfóteras de seus hidróxidos. Os testes a seguir mostrarão como esses íons podem ser separados e identificados.

Anfótero (ou **anfiprótico**) é a substância que se comporta como um ácido ou base, dependendo do outro reagente presente. Se estiver na presença de ácido, se comportará como uma base e, por outro lado, se estiver na presença de uma base, comportar-se-á como um ácido. Por exemplo: H_2O (água) HSO_4^- (íon hidrogenossulfato).

Na Tabela 2, você obtém informações sobre as cores e produto de solubilidade dos compostos formados inicialmente em meio alcalino.

Tabela 2 – Características dos precipitados dos cátions do grupo III.

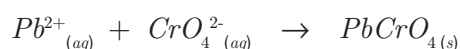
COMPOSTO	COR
MnS	Róseo
NiS	Preto
FeS	Preto
Fe_2S_3	Preto
CoS	Preto
$Al(OH)_3$	Branco
$Cr(OH)_3$	Verde
ZnS	Branco

Reações iônicas para formação dos sulfetos e hidróxidos do grupo III

- 1) $Mn^{2+}_{(aq)} + S^{2-}_{(aq)} \rightarrow MnS_{(s)}$
- 2) $Ni^{2+}_{(aq)} + S^{2-}_{(aq)} \rightarrow NiS_{(s)}$
- 3) $Fe^{2+}_{(aq)} + S^{2-}_{(aq)} \rightarrow FeS_{(s)}$
- 4) $2Fe^{3+}_{(aq)} + 3S^{2-}_{(aq)} \rightarrow Fe_2S_3_{(s)}$
- 5) $Co^{2+}_{(aq)} + S^{2-}_{(aq)} \rightarrow CoS_{(s)}$
- 6) $Zn^{2+}_{(aq)} + S^{2-}_{(aq)} \rightarrow ZnS_{(s)}$
- 7) $Cr^{3+}_{(aq)} + 3OH^{-}_{(aq)} \rightarrow Cr(OH)_{3(s)}$
- 8) $Al^{3+}_{(aq)} + 3OH^{-}_{(aq)} \rightarrow Al(OH)_{3(s)}$

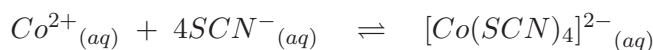
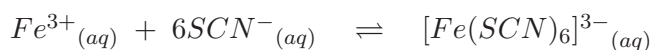
Identificação do cromo

A presença do cromato (CrO_4^{2-}) é facilmente identificado a partir da formação do cromato de chumbo (precipitado amarelo brilhante).



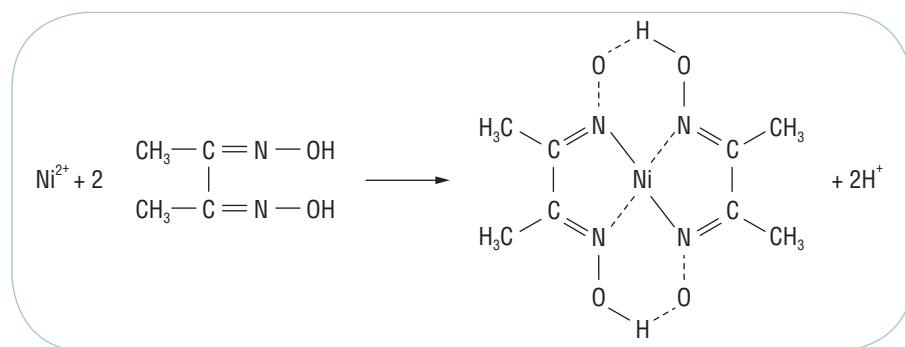
Identificação do ferro e cobalto

O ferro (III) forma um complexo vermelho escuro com o tiocianato de amônio. Por outro lado, o íon cobalto forma um complexo azul, facilmente visualizado.



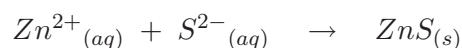
Identificação do níquel

O níquel é facilmente identificado na presença da dimetilglioxima ($C_4H_8O_2N_2$) em meio alcalino, a partir da formação de um precipitado vermelho de dimetilglioximato de níquel.



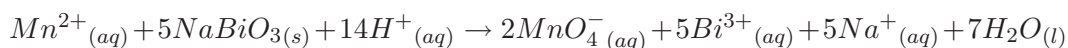
Identificação do zinco

O zinco é identificado pela formação de um precipitado branco de sulfeto de zinco branco.



Identificação do manganês

O íon manganês (II) é identificado através da oxidação a íon permanganato púrpura pelo bismutato de sódio ($NaBiO_3$) em presença de ácido nítrico diluído.



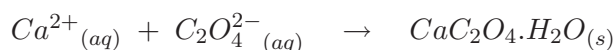
Você acompanhou as principais reações envolvidas na separação e identificação dos cátions do grupo III. Agora, assista à vídeo-aula 3 e acompanhe todas as etapas realizadas nessa identificação.

4º grupo de cátions

O quarto grupo de cátions é constituído pelos íons Ca^{+2} , Sr^{+2} e Ba^{+2} . Os três íons desse grupo formam carbonatos que são precipitados pelo carbonato de amônio – $(NH_4)_2CO_3$ – em presença de uma solução-tampão amônia-cloreto de amônio (NH_3/NH_4Cl). No final dessa aula, você realizará um experimento referente à identificação dos cátions do grupo IV.

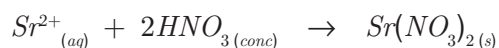
Separação e identificação do cálcio

O oxalato de cálcio é muito insolúvel e, portanto, o íon cálcio pode ser identificado a partir da reação com oxalato de amônio – $(NH_4)_2C_2O_4$ – formando o oxalato de cálcio branco que em seguida poderá ser dissolvido em ácido clorídrico, formando o $CaCl_2$. Veja as reações:

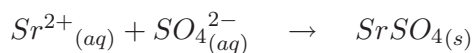
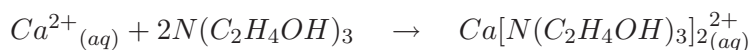


Separação e identificação do estrôncio

É possível separar o íon estrôncio do cálcio com base na baixa solubilidade do nitrato de estrôncio em HNO_3 concentrado.

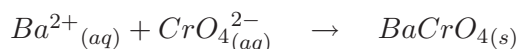
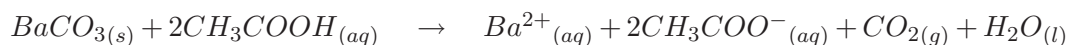


Após essa separação, o nitrato de estrôncio é dissolvido em água e em seguida identificado por precipitação do sulfato de estrôncio (composto branco). Caso algum traço do íon cálcio esteja presente, pode ser utilizado a trietanolamina como agente complexante para separá-lo do estrôncio. Esse íon apresenta uma menor tendência em formar complexo, devido ao seu maior raio iônico quando comparado ao íon Ca^{2+} . Veja as reações:



Separação e identificação do bário

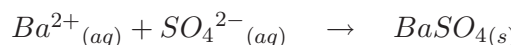
A identificação do íon bário envolve a dissolução do carbonato de bário ($BaCO_3$) em ácido acético e precipitação desse íon como cromato de bário, amarelo-pálido, conforme reação abaixo:



Também é possível identificar o bário como sulfato de bário ($BaSO_4$), uma vez que esse composto é bastante insolúvel. Assim, um ácido forte como o HCl dissolverá o cromato de bário, reduzindo a concentração de íon cromato a um valor muito baixo.



Confirma-se a presença de bário precipitando-se o sulfato de bário (branco) nesta solução.



5º grupo de cátions

O quinto grupo de cátions (grupo dos solúveis) é constituído pelos íons Mg^{+2} , NH_4^+ , Na^+ e K^+ . Todos os cátions estudados até agora formam numerosos compostos muito insolúveis; vários deles formam íons complexos de colorações características. Diferentemente desses grupos, não existe um reagente precipitante característico de todo o grupo, e para a identificação desses cátions, é necessário reações individuais, conforme mostraremos nos subitens a seguir. Começaremos a verificação dessa propriedade pela identificação do íon amônio.

Identificação do íon amônio

O íon amônio é identificado convertendo-o em amônia por meio de um excesso de base forte:



A amônia liberada é então detectada absorvendo-a em um algodão umedecido com um indicador ácido base, como a fenolftaleína, que irá mostrar uma coloração rósea, ou fazendo uso de um **papel de tornassol** vermelho umedecido, que muda de cor para azul.



Papel de tornassol

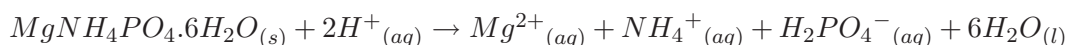
Papel de tornassol é utilizado quando se quer determinar, simplesmente, se a solução é ácida ou básica. Torna-se vermelho em condições ácidas e azul em condições básicas.

Identificação do magnésio

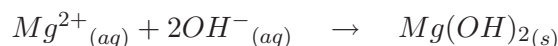
A identificação do íon magnésio é efetuada precipitando-o, inicialmente, como fosfato de magnésio e amônio, branco.



O precipitado resultante (fosfato de amônio e magnésio hexahidratado) é dissolvido em ácido clorídrico diluído, conforme reação química visualizada a seguir:



O íon magnésio é precipitado novamente como hidróxido por meio de NaOH na presença do reagente de magnésio (p-nitrobenzenoazoresorcinol), um corante laranja-avermelhado que é adsorvido pelo hidróxido de magnésio gelatinoso, formando uma camada azul.

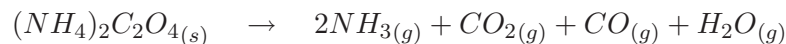


Identificação do sódio e potássio

Diferentemente dos demais cátions, os íons sódio e potássio formam apenas um ou dois compostos suficientemente insolúveis para serem considerados em sua separação e identificação. Assim, os testes de precipitação não são muito satisfatórios. No entanto, é importante salientar que estes elementos podem ser identificados eficazmente pelo teste de chama.

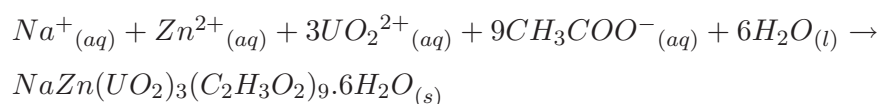
Durante a identificação do sódio e potássio, caso haja a presença do íon amônio, é necessário que ele seja eliminado da solução, uma vez que esse cátion causa interferência na identificação dos íons K^+ . A solubilidade dos sais de amônio é quase idêntica a dos compostos de potássio, por causa da similaridade de raios iônicos entre K^+ e NH_4^+ . Portanto, o íon amônio deve ser removido antes da detecção do potássio. A interferência do íon amônio é eliminada por decomposição térmica, conforme reações a seguir.

Reação de decomposição



Identificação do íon sódio

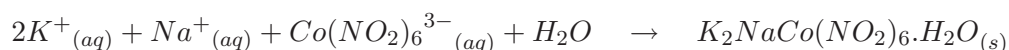
O íon sódio pode ser identificado precipitando-o como $NaZn(UO_2)_3(C_2H_3O_2)_9 \cdot 6H_2O$, amarelo pálido, pelo reagente de sódio (uma solução saturada de acetato de zinco e acetato de uranila em ácido acético):



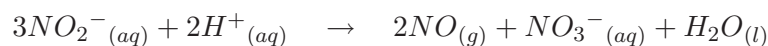
Como os íons Mg^{2+} , K^+ e NH_4^+ não formam precipitados com o reagente de sódio, o teste de identificação pode ser efetuado na presença desses cátions.

Identificação do íon potássio

Embora existam vários sais de potássio pouco solúveis com ânions de grande massa, o íon potássio é preferentemente identificado precipitando-o como $K_2NaCo(NO_2)_6 \cdot H_2O$, amarelo, pelo íon hexanitrocobaltato (III).



A solubilidade do $K_2NaCo(NO_2)_6 \cdot H_2O$ é cerca de 0,44 mg/mL, permitindo que concentrações de potássio muito baixas possam ser detectadas. Os íons interferentes são: (a) o NH_4^+ , que forma um precipitado semelhante, $(NH_4)_2NaCo(NO_2)_6 \cdot H_2O$; (b) o H^+ , proveniente de um ácido forte, que decompõe o nitrito e reduz o cobalto (III) a cobalto (II), róseo; (c) o OH^- de uma base forte, que precipita o $Co(OH)_3$, negro; e (d) os agentes oxidantes ou redutores, que destroem o reagente.



Você acompanhou as principais reações envolvidas na separação e identificação dos cátions do grupo V. Agora, assista à vídeo-aula 4 e acompanhe todas as etapas realizadas nessa identificação.



Atividade 6

Pesquisa

Você aprendeu algumas reações características dos cátions dos grupos I, II, III, IV e V. Nesse momento, para complementar o tópico sobre análise qualitativa por via úmida, pesquise utilizando as referências recomendadas, as principais reações dos seguintes ânions: F^- (fluoreto), Cl^- (cloreto), Br^- (brometo), I^- (iodeto), NO_2^- (nitrito), NO_3^- (nitrato), S^{2-} (sulfeto), SO_3^{2-} (sulfito), SO_4^{2-} (sulfato), CO_3^{2-} (carbonato), $C_2O_4^{2-}$ (oxalato), CrO_4^{2-} (cromato) e SCN^- (tiocianato).

Análise por via seca – Teste de chama

Uma das mais importantes propriedades dos elétrons no átomo é que suas energias são “quantizadas”, isto é, um elétron ocupa sempre um nível energético bem definido e não um valor qualquer de energia. Se, no entanto, um elétron for submetido a uma fonte de energia adequada (calor, luz etc.), pode sofrer uma mudança de um nível mais baixo para outro de energia mais alto (**excitação**). O estado excitado é meta-estável (de curtíssima duração) e, assim, o elétron retorna imediatamente ao seu estado fundamental. A energia absorvida durante a excitação pode ser emitida na forma de radiação visível do espectro eletromagnético que o olho humano é capaz de detectar ou não. Como o elemento emite uma quantidade de energia radiante característica, ela pode ser usada como método analítico (mais informações sobre absorção e emissão de radiação será vista na unidade 6 dessa disciplina).

A temperatura da chama do bico de bunsen é suficiente para excitar uma quantidade de elétrons de certos elementos que emitem luz ao retornarem ao estado fundamental de cor e intensidade, que podem ser detectados com considerável clareza e sensibilidade através da observação visual da chama. Na Figura 2, é mostrada uma representação de uma chama e as suas diferentes zonas de temperatura e a Tabela 3 mostra a cor observada durante o teste de chama para alguns cátions.

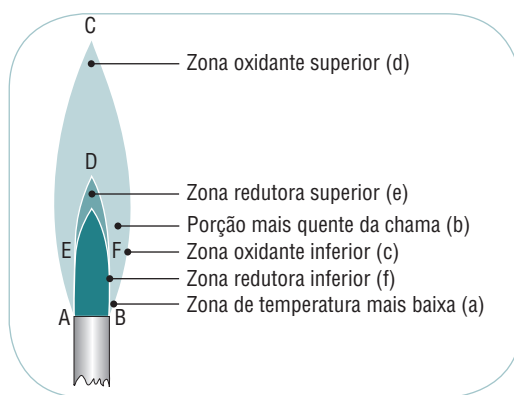


Figura 2 – Representação de uma chama e as suas diferentes zonas de temperatura

Fonte 2: Vogel (1981).

Tabela 3 – Cor apresentada por alguns cátions durante o teste de chama

CÁTION	COLORAÇÃO
Sódio - Na^+	Amarelo intenso
Potássio - K^+	Violeta
Cálcio - Ca^{2+}	Vermelho tijolo
Estrôncio - Sr^{2+}	Vermelho carmim
Bário - Ba^{2+}	Verde amarelado
Cobre - Cu^{2+}	Verde esmeralda
Chumbo - Pb^{2+}	Azul pálido
Bismuto - Bi^{3+}	Branco



Atividade 7

Pesquisa

Faça uma pesquisa na *Internet* sobre a vida e obra de Robert Wilhelm Eberhard **Bunsen**.

Experimento 1

Separação e identificação dos cátions do grupo IV – via úmida

Agora, você realizará dois experimentos referentes ao conteúdo trabalhado anteriormente. O primeiro envolve a análise qualitativa – via úmida, denominado “Separação e identificação dos cátions do grupo IV” e o segundo corresponde ao “teste de chama” por via seca. Para realizá-los, é imprescindível que você não esqueça de utilizar os Equipamentos de Proteção Individual (EPIs), como jaleco, luvas e óculos de proteção, além dos Equipamentos de Proteção Coletiva (EPCs), como capela de exaustão. É importante seguir todos os cuidados necessários aos manuseios de reagentes, vidrarias e materiais existentes no laboratório, conforme você estudou na disciplina Medidas e Transformações Químicas.

Os materiais, reagentes e equipamentos que serão utilizados na realização desse experimento estão relacionados nas Tabelas 4, 5 e 6, respectivamente.

Tabela 4 – Materiais

Material	Capacidade	Quantidade
Bastão de vidro	-	01
Tubos de ensaio	5 mL	10
Estante de madeira	-	01
Pipeta de pasteur	-	03
Pegador de madeira	-	01
Vidro de relógio	Tamanho médio	01

Tabela 5 – Reagentes

Reagentes	Concentração (mol/L)
Acetato de amônio – CH_3COONH_4	3 mol/L
Ácido acético – CH_3COOH	6 mol/L
Ácido clorídrico – HCl	6 mol/L
Ácido sulfúrico – H_2SO_4	1 mol/L
Amônia – NH_3	6 mol/L
Carbonato de amônio – $(NH_4)_2CO_3$	2 mol/L
Cloreto de amônio – NH_4Cl	6 mol/L
Cloreto de bário – $BaCl_2$	0,5 mol/L
Cloreto de cálcio – $CaCl_2$	0,5 mol/L
Cloreto de estrôncio – $SrCl_2$	0,5 mol/L
Cromato de potássio – K_2CrO_4	0,5 mol/L
Hidróxido de sódio – $NaOH$	6 mol/L
Oxalato de amônio – $(NH_4)_2C_2O_4$	0,25 mol/L
Sulfato de amônio – $(NH_4)_2SO_4$	2,5 mol/L

Tabela 6 – Equipamentos

Equipamentos	Quantidade
Banho maria	01
Centrífuga	01
Chapa aquecedora	01

Na Figura 3 a seguir, está o fluxograma para realização das etapas de separação e identificação dos cátions do grupo IV. O procedimento para essas etapas será descrito logo após a figura.

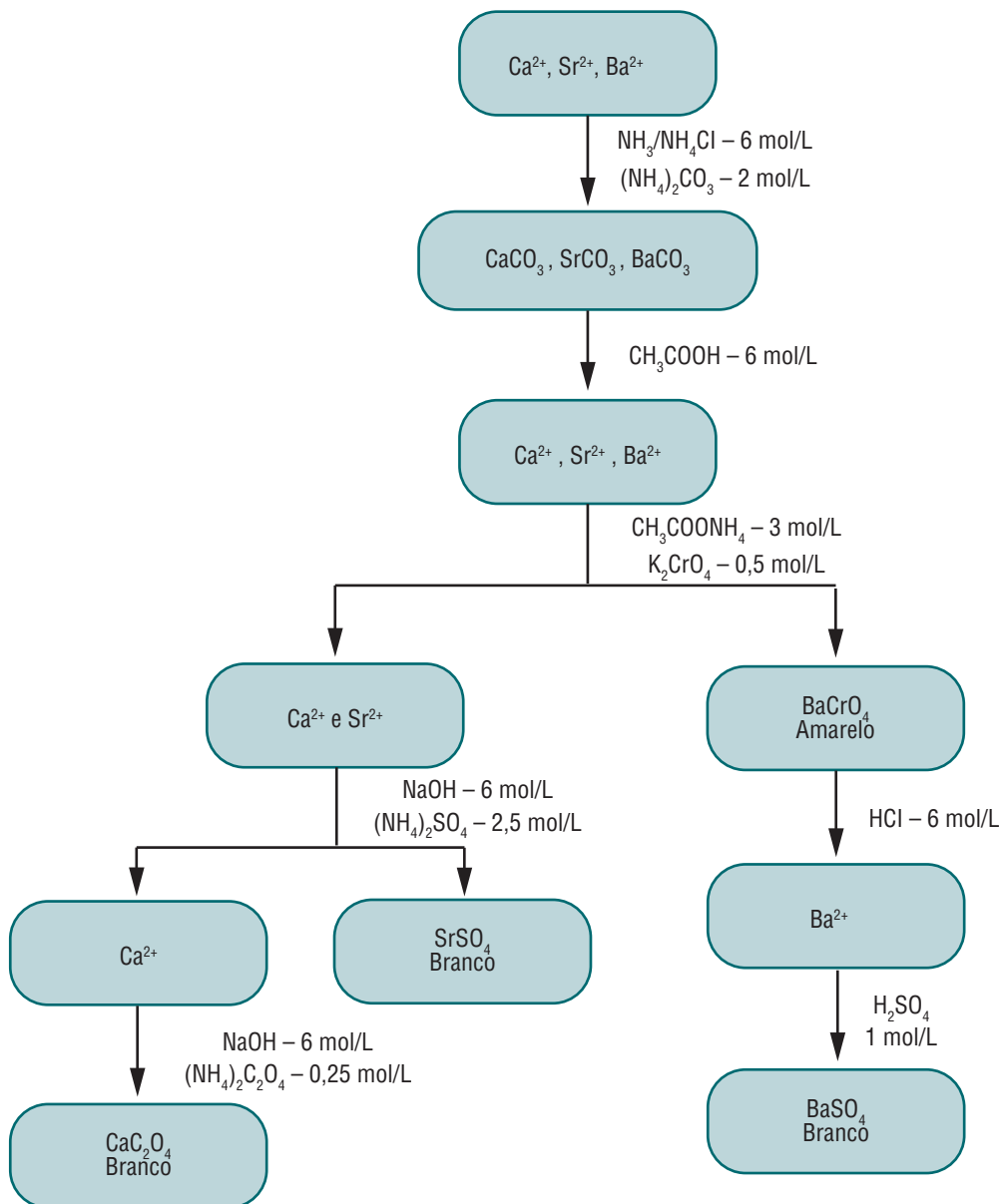


Figura 3 – Esquema geral da separação e identificação dos cátions de grupo IV

Procedimento para separação e identificação dos cátions do grupo IV

A partir da visualização da Figura 3 e das informações anteriores relativas aos materiais, reagentes e equipamentos necessários para a realização do experimento, inicie o procedimento para separação e identificação dos cátions do grupo IV. A cada etapa, faça as observações e anote no espaço reservado a elas.

- 1)** Inicialmente, adicione em um mesmo tubo de ensaio 15 gotas de cada solução de reagentes contendo os cátions Ca^{2+} , Sr^{2+} e Ba^{2+} , ou seja, as soluções dos cloretos de cálcio, estrôncio e bário. Em seguida, adicione uma gota da solução de cloreto de amônio e $NH_3 - 6 \text{ mol/L}$ até alcalinizar (faça o teste com a fenolftaleína). Na sequência, adicione 5 gotas da solução de carbonato de amônio $(NH_4)_2CO_3 - 2 \text{ mol/L}$.

- 2)** Centrifugue e separe o sobrenadante do precipitado que você obteve. Agora adicione gotas da solução de ácido acético $CH_3COOH - 6 \text{ mol/L}$ lentamente e sob agitação até dissolver o precipitado.

- 3)** Após a centrifugação, adicione 5 gotas da solução de acetato de amônio $CH_3COONH_4 - 3 \text{ mol/L}$ e 6 gotas da solução de cromato de potássio $- K_2CrO_4 - 0,5 \text{ mol/L}$.

- 4)** Após a centrifugação, adicione 5 gotas da solução de acetato de amônio CH_3COONH_4 3 mol/L e 6 gotas da solução de cromato de potássio – K_2CrO_4 $0,5 \text{ mol/L}$ e observe a formação de um precipitado amarelo brilhante.

- 5)** Centrifugue e, em seguida, separe o sobrenadante do precipitado. No tubo de ensaio contendo o precipitado, adicione a solução de ácido clorídrico (HCl – 6 mol/L) até dissolver o precipitado e na sequência adicione gotas da solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4 – 1 mol/L) até observar a formação de um precipitado branco.

- 6)** No sobrenadante separado do item 5, adicione a solução de hidróxido de sódio – $NaOH$ 6 mol/L – até alcalinizar a solução, realizando o teste da acidez com o indicador ácido-base fenolftaleína. Na sequência, adicione a solução de sulfato de amônio, $(NH_4)_2SO_4$, lentamente, e observe a formação de um precipitado branco.

- 7)** Centrifugue e no sobrenadante separado adicione a solução de hidróxido de sódio – $NaOH$ 6 mol/L – até alcalinizar a solução, realizando o teste da acidez com o indicador ácido-base fenolftaleína. Na sequência, adicione a solução de sulfato de amônio, $(NH_4)_2C_2O_4$, lentamente, e observe a formação de um precipitado branco.

Experimento 2

Teste de chama – via seca

Os materiais e reagentes que serão utilizados na realização desse experimento estão relacionados nas Tabelas 7 e 8, respectivamente.

Tabela 7 – Materiais

Material	Capacidade	Quantidade
Alça de níquel-cromo	-	01
Bico de bunsen	-	01
Vidro de relógio	Tamanho médio	08

Tabela 8 – Reagentes

Reagentes	Quantidade
Ácido clorídrico concentrado - HCl	100 mL
Cloreto de bário - $BaCl_2$	5 g
Cloreto de estrôncio - $SrCl_2$	5 g
Cloreto de potássio - KCl	5 g
Cloreto de sódio - $NaCl$	5 g
Nitrato de bismuto - $Bi(NO_3)_3$	5 g
Nitrato de chumbo - $Pb(NO_3)_2$	5 g
Sulfato de cobre - $CuSO_4$	5 g

Procedimento para o teste de chama

Efetue primeiramente a limpeza do fio de níquel-cromo imergindo-o em ácido clorídrico concentrado contido em um becker e faça um aquecimento na porção mais quente (zona de fusão) da chama não luminosa do bico de bunsen até que nenhuma coloração seja transmitida à chama.

Após isso, mergulhe novamente o fio no ácido clorídrico e, em seguida, numa porção da substância (sais metálicos), conforme relacionados na Tabela 8 e que estão nos respectivos vidros de relógio. Leve o fio à zona de temperatura mais baixa da chama a fim de transmitir-lhe a cor característica do íon metálico sob análise. Anote os resultados no campo destinado às observações para cada teste realizado.

a) Prova de chama para o sódio (Na^+)

Coloque uma pequena porção de cloreto de sódio num vidro de relógio. Em seguida, mergulhe o fio de níquel-cromo no ácido clorídrico concentrado e misture com o sal de sódio. Leve o fio para a chama oxidante do bico de Bunsen e observe a coloração amarela intensa produzida. Para a realização deste teste, utilize cloreto de sódio sólido. Este teste é altamente sensível e permite detectar concentrações de sódio tão baixas como $1 \mu g/mL$ ($< 5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$)

Observações

b) Teste de chama para o sódio (K^+)

O teste de chama para o íon potássio é menos sensível do que o teste para o sódio. O potássio mostra uma coloração violeta que se extingue rapidamente à chama e é facilmente mascarada pelo sódio. Pode-se utilizar um vidro azul de cobalto para absorver a luz amarela do sódio e permitir que a cor da chama do potássio seja observada. O vidro transmite a luz somente nos extremos do espectro visível, exatamente onde se encontram as linhas espectrais do potássio. Siga o procedimento anterior e faça o teste para o íon cobalto. O teste da chama para o potássio pode ser feito usando-se cloreto de potássio sólido.

Observações

c) Prova de chama para o Ca^{+2} , Sr^{+2} , Ba^{+2} , Cu^{+2} , Pb^{+2} e Bi^{+3}

O procedimento para os testes de chama para esses íons é idêntico ao descrito para íons sódio e potássio. Para a realização do referido teste, utilize $CaCl_2$, $SrCl_2$, $BaCl_2$, $CuSO_4$, $Pb(NO_3)_2$ e $Bi(NO_3)_3$.

Observações

Resumo

Nesta aula, foi possível você empregar os conhecimentos obtidos na aula 1 desta disciplina, por meio da utilização das técnicas semi-micro de análises. Na presente aula, você aprendeu a classificar os cátions e suas principais reações, como também a identificar alguns cátions usando o teste de chama. O experimento foi realizado apenas para o grupo IV de cátions, que possibilitou mostrar os procedimentos principais em uma análise química de natureza qualitativa. No teste de chama, foi possível verificar a simplicidade na identificação de certos cátions a partir da visualização das diferentes cores apresentadas em uma chama e que pode ser facilmente demonstrada em aulas experimentais de Química.

Autoavaliação

1

O que você entende por precipitação?

2

Em uma amostra desconhecida, foi adicionado HCl 6 mol/L, observando-se a formação de um precipitado. Quais os possíveis cátions presentes nesta amostra? Dentre estes, qual o solúvel em água quente e de que forma essa propriedade é usada na análise do grupo?

3

Qual a influência da temperatura sobre os cátions do 1º grupo de cátions?

4

Em uma amostra desconhecida, foi adicionado $(NH_4)_2CO_3$, NH_3/NH_4Cl , observando-se a formação de um precipitado branco. Quais os possíveis cátions presentes nessa amostra?

5

Quais os cátions pertencentes à seção do cobre e que compostos são formados pela adição da tioacetamida em meio ácido?

Referências

ALVIM, T. R.; ANDRADE, J. C. A importância da química analítica qualitativa nos cursos de química das instituições de ensino superior brasileiras. **Química Nova**, v. 29, n. 1, p. 168 – 172, 2006.

ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios da química**. Porto Alegre: Bookman, 2001.

BACCAN, N. et al. **Introdução à semimicroanálise qualitativa**. 7. ed. Campinas: Ed. UNICAMP, 1997.

ESPINOLA, A. Fritz Feigl: sua obra e novos campos tecno-científicos por ela originados. **Química Nova**, v. 27, n. 1, p. 169 – 176, 2004.

KING, E. J. **Análise qualitativa, reações, separações e experiências**. Rio de Janeiro: Interamericana, 1981.

ROSSETI. **Dicionário quimicamente falando**. Disponível em: <<http://www.rossetti.eti.br/dicuser/index2.asp>>. Acesso em: 19 nov. 2007.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ. **Faculdade de Química**. Disponível em: <<http://www.ufpa.br/ccen/quimica>>. Acesso em: 14 nov. 2007.

VAITSMAN, Delmo, S. **Ensaio químicos qualitativos**. Rio de Janeiro: Editora Interciências, 1995.

VOGEL, A. I. **Química analítica qualitativa**. 5. ed. São Paulo: Editora Mestre Jou, 1981.

WIKIPEDIA: a enciclopédia livre. **Azul de tornassol**. Disponível em: <http://pt.wikipedia.org/wiki/Azul_de_tornassol>. Acesso em: 17 nov. 2007.

[illegible]

[illegible]

Unidade 3 – Amostragem e tratamento estatístico

Amostragem e tratamento estatístico

Aula

5





Amostragem e tratamento estatístico

Apresentação da unidade


Esta unidade é constituída pela aula 5, na qual serão abordados conceitos relacionados à amostragem, erros determinados e indeterminados, além dos principais parâmetros utilizados em um tratamento estatístico de uma análise química. Os conceitos aprendidos nesta unidade poderão ser aplicados nas unidades 4, 5 e 6.

Apresentação

Resultados de experimentos analíticos realizados com pouco cuidado e uma amostragem mal feita levam a diagnósticos incorretos e sem respaldo científico. Por exemplo, um resultado errado em um exame clínico pode causar consequências que vão desde um diagnóstico errado até à morte do paciente, sem contar com fatores como desperdício de tempo e materiais.

Medidas imprecisas e/ou sem tratamento estatístico adequado podem causar danos, tais como fechamento de uma indústria e poluição do meio ambiente. Os erros experimentais estão associados a qualquer tipo de experimento. Estes poderão se propagar e causar consequências às vezes irreparáveis. Por esse motivo, é de fundamental importância se ter uma noção básica de como tratar os dados de uma medida, conhecer a dimensão dos erros inerentes e apresentar com coerência os resultados analíticos. As possibilidades de erros experimentais e noções básicas de tratamento estatístico de dados serão apresentadas na presente aula.

Objetivos

- 
- 1 Compreender as etapas do processo de amostragem e posterior análise do material coletado.
 - 2 Conhecer os conceitos de precisão, exatidão e aplicá-los aos resultados das medidas.
 - 3 Fazer distinção entre erro aleatório e sistemático.
 - 4 Utilizar tratamentos estatísticos na análise das medidas.
 - 5 Aprender a descartar resultados analíticos, quando necessário, e estimar o intervalo de confiança de uma medida.

Amostra e amostragem

Para se realizar uma análise química quantitativa ou qualitativa, antes você precisa fazer alguns procedimentos para que a amostra utilizada seja representativa, ou seja, que represente a totalidade do material de interesse para que sejam realizadas as análises. Esses procedimentos envolvem a amostragem e preparação da amostra.

E o que seria amostra e amostragem? A **amostra** é a porção limitada tomada do universo, selecionada de maneira a possuir as características essenciais do todo, sendo uma porção representativa do material em estudo.

Quanto ao aspecto físico, as amostras podem se apresentar das seguintes formas:

- 1) sólida** – minérios, carvão, metais, ligas metálicas, solos, adubos, vegetais, produtos da indústria química, alimentos e matérias prima diversas;
- 2) líquida** – a) águas – estacionárias, em movimento, de abastecimento, com matéria sólida em suspensão, com camadas líquidas e minerais; b) alimentos; c) fluídos biológicos - sangue, urina etc; d) Produtos químicos - ácidos, álcoois, sais etc; e) produtos farmacêuticos (injetáveis e outras preparações medicamentosas); f) matérias-primas diversas;
- 3) gasosa** – ar atmosférico, monóxido de carbono, produto da indústria química (amônia, nitrogênio, gás butano etc.);
- 4) semi-líquida** - óleos em geral;
- 5) pastosa** – manteiga, graxas em geral etc.

A **amostragem** representa a operação ou o processo de seleção de uma amostra que seja representativa para a análise e envolve uma série sucessiva de etapas operacionais, especificadas para se obter uma pequena porção que seja realmente representativa da composição de todo o material ou população. Vale ressaltar que uma amostragem mal feita leva a um resultado final incoerente e sem respaldo científico. O estudo da amostragem é extensivo e nesta aula teremos apenas uma breve introdução. O organograma na Figura 1 apresenta as fases a serem seguidas num processo de amostragem e posterior análise do material coletado. Cada fase desse organograma será discutida posteriormente nesta aula.

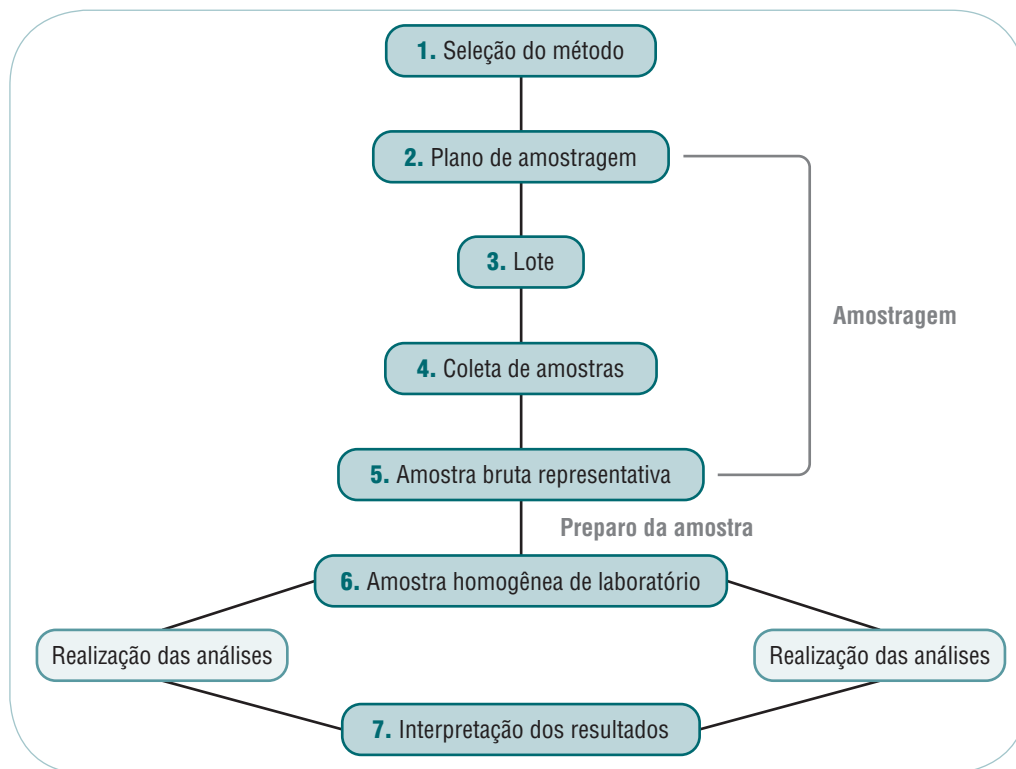


Figura 1 – Organograma que apresenta as fases que vão da amostragem de um lote até a análise das amostras individuais

Fonte: Harris (2005).

A etapa mais difícil desse organograma e a fonte dos maiores erros, usualmente, é a amostragem. Essa etapa influencia bastante na confiabilidade dos resultados finais, principalmente, quando se analisa material amplo e heterogêneo, em que a composição do material varia de lugar para lugar. Exemplos de material heterogêneo são: tecido animal, solo, minério e águas e sedimentos de rio. Nesses casos, existe um universo amostral que deve ser reduzido a uma amostra para análise, tal como apresentado na Figura 2.

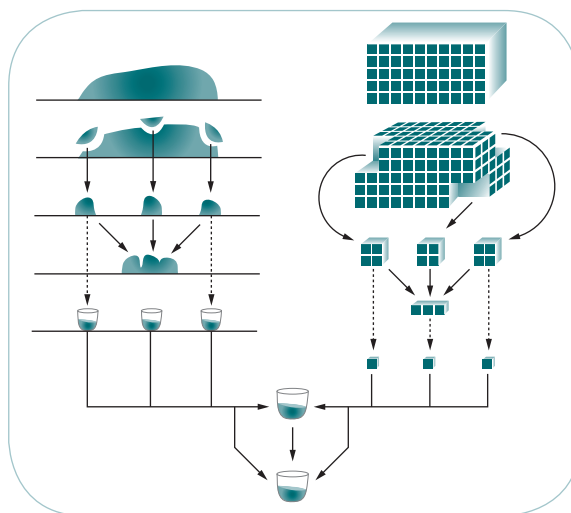


Figura 2 – Redução do tamanho da amostra para análise. Três amostras são coletadas para análise

Fonte: Leite (2005).

Nessa figura, você pode perceber que 3 amostras são coletadas para análise, a partir de uma quantidade maior de material.

A amostragem pode ser: (a) probabilística: a realização só será possível se a população for finita e totalmente acessível; e (b) não probabilística: ocorre por meio de técnicas estatísticas, devido à impossibilidade de se obter amostras probabilísticas, como seria desejável.



Atividade 1

Pesquisa

Pesquise nas referências indicadas no final dessa aula ou na *Internet* três tipos de amostragem probabilística e não probabilística.

Neste momento, serão discutidas as fases apresentadas no organograma da Figura 1.

- 1)** Seleção do método: etapa essencial de uma análise quantitativa. Ela é difícil e requer experiência, de forma que a escolha do método representa compromisso entre exatidão requerida e o tempo e recursos disponíveis para a referida análise. Nas análises, podem ser usados os Métodos Clássicos ou Métodos Modernos ou Instrumentais, como veremos no destaque a seguir:

Métodos clássicos

a) Gravimetria

b) Volumetria

iii. Neutralização (ácido-base)

iv. Precipitação

v. Complexação

vi. Óxido-Redução

Métodos modernos ou instrumentais

a) Espectroscópicos: Espectroscopia de Absorção Molecular na região do UV-Visível, Espectroscopia de Absorção Atômica, Emissão de Chama, Fotometria de Chama, Espectroscopia de Fluorescência Atômica, Espectroscopia de Emissão, Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho, Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear, Espectrometria de Massas.

b) Eletroquímicos: Potenciometria, Condutimetria, Eletrogravimetria, Polarografia, Voltametria, Coulometria, Oscilometria.

c) Métodos Térmicos: Termogravimetria (TG), Análise Térmica Diferencial (DTA), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).

d) Métodos Cromatográficos e Eletroforéticos: Cromatografia a Gás (CG), Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE).

e) Métodos Turbidimétricos e Nefelométricos.

f) Métodos Radioquímicos.

g) Métodos de Raios X: Análise por Fluorescência de Raios X, Difração de Raios X.



Atividade 2

Pesquisa

Use as referências dessa aula para responder a seguinte questão:

Os métodos modernos ou instrumentais apresentados anteriormente são quantitativos ou qualitativos?

- 2)** Plano de amostragem: nesta etapa, devemos definir claramente os objetivos, a seleção dos locais de amostragem, os parâmetros a serem analisados, as técnicas e protocolos de amostragem, a equipe de profissionais que participarão da execução desta etapa; devemos indicar a localização, o número de amostras, frequência e duração de amostragem; determinar as técnicas de coleta e preservação de amostras; e avaliar a metodologia e interpretação dos dados.
- 3)** Lote: é o local ou o total do material em que serão coletadas as amostras. O local ou lote em análise pode ser homogêneo ou heterogêneo, esse último ocorre na maioria das vezes. Por exemplo, se desejamos obter a concentração dos poluentes orgânicos hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, os HPA's, nas águas de um rio, não poderemos coletar uma amostra de uma só profundidade, como também de um só lugar, pois a água do rio é heterogênea. O fundo do rio está em equilíbrio com os sedimentos e a superfície está em equilíbrio com a atmosfera. De forma que a temperatura e as diferentes densidades do rio não favorecem a uma mistura das camadas.

Existem algumas técnicas de se obter uma amostra representativa de um lote heterogêneo. Uma delas é a coleta de uma amostra aleatória obtida de segmentos escolhidos aleatoriamente. Por exemplo, se você deseja analisar resíduo de um determinado agrotóxico numa plantação de maçãs em um campo de $20\text{ m} \times 20\text{ m}$, uma das alternativas no planejamento dessa coleta seria dividir esse campo em 100 pequenos pedaços com 4 m^2 (espaço em média ocupado por cada macieira), tal como mostrado na Figura 3. Depois usar um programa que possui tratamento estatístico, como o Excel, da Microsoft Office, para escolher os pontos de coleta aleatoriamente.

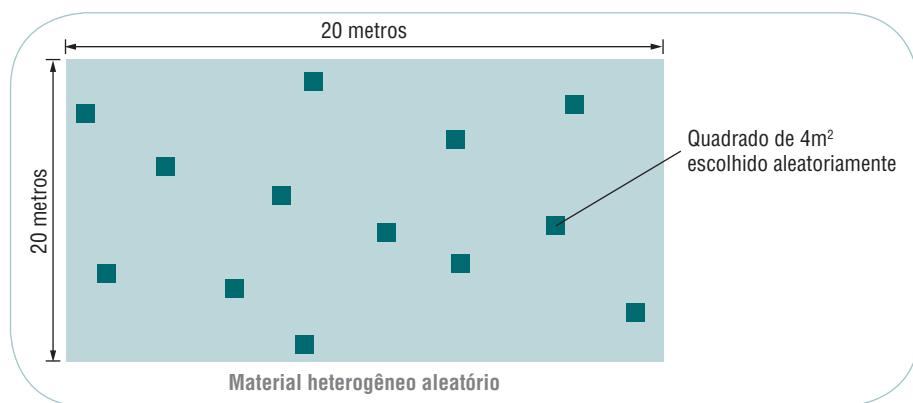


Figura 3 – Campo de $20\text{ m} \times 20\text{ m}$, com pequenos pedaços com 4 m^2

Fonte: Harris (2005, p. 9).



Atividade 3

Pesquisa

Pesquise na aula 6 (Aromáticos) da disciplina Química da Vida, ou em livros de Química Orgânica, a definição dos hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, os HPA's, apresentando exemplos.



Atividade 4

Exercício de Fixação

Desenhe o campo de $20m \times 20m$, tal como apresentado na Figura 3, faça uma distribuição aleatória de suas coletas e diga quantas amostras representariam o espaço amostral, admitindo que você fosse coletar duas amostras por macieira. Qual seria o espaço amostral total, assumindo que existissem 10 maçãs em cada árvore?

- 4)** Coleta de amostras: é o passo mais importante para a caracterização dos constituintes da amostra. É essencial que a coleta seja realizada com precauções para evitar todas as fontes possíveis de contaminação e perdas, devendo ser orientada, se possível, pelo químico ou biólogo responsável pelas análises.

Alguns autores incluem a coleta dentro do processo de amostragem. A coleta envolve apenas o ato de pegar ou isolar a amostra que se deseja analisar. O organograma na Figura 1 apresenta as fases a serem seguidas num processo de amostragem e posterior análise do material coletado.

Cuidados na coleta da amostra

Certas precauções devem ser tomadas na manutenção ou armazenagem das amostras para minimizar a contaminação, perdas, decomposição ou variação da matriz. Em geral os recipientes, a atmosfera e a luz podem contaminar ou alterar a amostra. Portanto, durante a amostragem e a análise propriamente dita, há um grande número de precauções que deve ser observado com bastante rigor. Em resumo, essas precauções são as seguintes.

- Evitar, tanto quanto possível, a contaminação da amostra, o que pode ocorrer tanto pelos instrumentos usados na coleta quanto por aqueles empregados na redução (britadeiras, moinhos etc). O ar e materiais circunvizinhos também podem contaminar a amostra.
- Os recipientes onde são colocadas as amostras devem estar rigorosamente limpos e secos.
- Os frascos devem ser de vidro neutro e incolor, exceto quando as amostras são alteráveis pela ação da luz.
- A quantidade da amostra deve ser suficiente para a realização da análise.
- A amostra deve ser conservada em boas condições de temperatura durante o transporte, no armazenamento ou no laboratório.
- Evitar qualquer confusão ou troca de amostras.
- As amostras facilmente deterioráveis devem ser conservadas em geladeiras, frigoríficos ou ser adicionados conservantes. Os produtos alimentícios, de um modo geral, e as amostras de fluidos biológicos, como sangue, soro sanguíneo, urina e outros, são exemplos de amostras perecíveis.
- Processar a análise o mais rápido possível.
- É aconselhável que a amostra seja colhida por quem conheça do assunto.
- No relatório, fazer constar: o local, a data, a hora, o método adotado para a coleta, o número do lote, a partida ou marca de identificação, quando for o caso.
- Amostras delíquescas ou eflorescentes não podem ser guardadas em caixas de papelão nem em sacos plásticos.
- Se possível, guardar parte da amostra para os casos de eventuais contestações.
- Usar o bom senso em todas as ocasiões.



Atividade 5

Pesquisa

Pesquise nas referências dadas no final desta aula, como também na *Internet (Google)*, exemplos de coleta de água, especificando o material mais apropriado para se fazer as coletas.

- 5)** Amostra bruta representativa: também é chamada de amostra geral, sendo retirada do lote heterogêneo para análise. Os químicos chamam a coleção de unidades de amostragem (itens escolhidos para análise) de amostra bruta.
- 6)** Amostra homogênea de laboratório e análise das amostras: a amostra bruta passa por um tratamento com a finalidade de ser transformada em uma forma homogênea para análise. Essa amostra deve conter a mesma composição da amostra geral. Por exemplo, ela pode ser obtida homogeneamente transformando a amostra bruta em um pó perfeitamente homogêneo ou através da dissolução do material, como mostrado na Figura 4. Pequenas porções ou alíquotas dessa amostra serão então usadas nas análises.

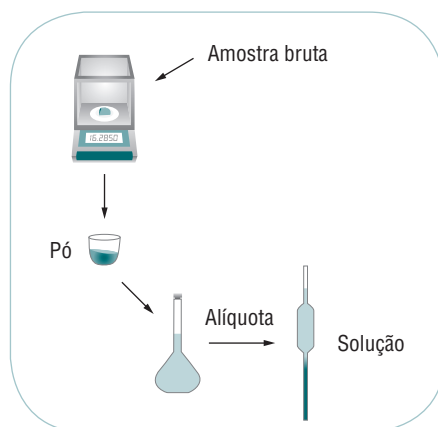


Figura 4 – Passagem da amostra bruta para homogênea de laboratório

- 7)** Interpretação dos resultados: listas de padrões de comparação geralmente são usadas na análise dos resultados. Mapas podem ser usados para mostrar os pontos de amostragem e os resultados analíticos poderão ser apresentados detalhadamente, por exemplo, na forma de tabelas. O lote em análise poderá ser classificado como uma área contaminada se os resultados das análises indicarem valores superiores aos estabelecidos como limites para a área, em pelo menos um local indicado como suspeito.

Até este momento, você aprendeu o significado de amostra e amostragem e os seus procedimentos. Agora será visto como realizar o tratamento estatístico tanto no plano de amostragem (fase 2), como na interpretação dos resultados (fase 7).

Tratamento estatístico

A estatística é usada para tratar os resultados provenientes das análises e estabelecer a probabilidade de uma amostra colhida do lote ter a mesma composição da amostra bruta que está representando o lote. Portanto, o tratamento estatístico é importante nos itens 2 e 7 da Figura 1. Nesta seção, iremos apresentar noções básicas de estatística aplicada na Química, também chamada de Quimiometria. Dentro do tratamento estatístico, temos incerteza nas medidas, exatidão, erros aleatórios e são esses temas que você irá ver a partir de agora. Ao final de cada tópico, pediremos que faça uma atividade de fixação e retornaremos ao próximo tópico que deve ser conectado com os demais métodos visto na primeira parte desta aula.

1) Incerteza nas medidas

Os equipamentos usados nas medidas têm sempre limitações associadas à resolução do instrumento, por isso os números provenientes de uma medida podem apresentar maior ou menor exatidão, ou seja, sempre existirá uma incerteza, em algum grau, associada às medidas.

A incerteza em uma medida está sempre associada ao último algarismo significativo (assunto que será abordado a seguir). A incerteza mínima deverá ser de ± 1 no último dígito, sendo importante ressaltar que qualquer instrumento de medida possui incerteza.

A incerteza pode ser de dois tipos: absoluta ou relativa. A primeira expressa o limite de erro associado a uma medida. Por exemplo, se uma bureta calibrada tem incerteza de $\pm 0,02 \text{ mL}$, essa incerteza na leitura do volume é tida como absoluta, de forma que se a leitura do volume na bureta é de $10,15 \text{ mL}$, então, o valor verdadeiro está entre $10,13$ e $10,17 \text{ mL}$. Já a segunda expressa o tamanho da incerteza absoluta com o tamanho de suas medidas associadas. Assim, temos o seguinte esquema:

Incerteza relativa = incerteza absoluta / magnitude da medida

No exemplo anterior, da leitura do volume na bureta, a incerteza relativa = $(0,02 \text{ mL} / 10,15 \text{ mL}) \approx 0,002$.



Atividade 6

Exercício de Fixação

Faça o arredondamento dos números dados a seguir, os quais representam resultados de uma determinada medida que possui apenas 2 casas decimais. Use as informações sobre arredondamento contidas no caderno complementar.

a) 17,4450

b) 17,4451

c) 17,4362

2) Exatidão e precisão

Na realização de uma série de medidas da mesma quantidade, os resultados podem ser:

1) precisos (se os resultados são iguais ou bem próximos entre si);

2) exatos (se iguais ou bem próximos ao valor verdadeiro);

3) nem exatos nem precisos (nos casos em que os dados apresentam alta dispersão).

A **precisão** representa quão próximas duas medidas, de uma mesma quantidade, estão uma da outra. Ela se refere à reprodutibilidade da medida e sua dependência principal está relacionada às características do instrumento, ou seja, a sua sensibilidade, resolução, estado de conservação etc; assim como aos cuidados e habilidade do operador.

Quanto menor a incerteza de um instrumento, mais preciso é esse instrumento.



Atividade 7

Exercício de Fixação

Sabendo que a incerteza de uma pipeta de 2 mL é $\pm 0,005 \text{ mL}$ e de uma pipeta de 25 mL é $\pm 0,02 \text{ mL}$, qual o instrumento mais preciso desses dois? Explique sua resposta.

Exemplo 1

Considere que você, como a maioria dos brasileiros, ajusta o seu relógio pelo horário de Brasília e que outros costumam usar o relógio com o horário adiantado. Um professor fez o seguinte experimento: selecionou na turma cinco alunos que afirmavam não adiantar o relógio (grupo 1), cinco que diziam adiantar o horário em 10 minutos (grupo 2), e um terceiro grupo de cinco alunos selecionados aleatoriamente (grupo 3). Em seguida, o professor pediu-lhes que anotassem no caderno a hora exata que marcava nos seus relógios naquele momento. Os resultados estão expostos na Tabela 1 a seguir.

Tabela 1 – Horários obtidos dos relógios dos integrantes dos grupos.

Grupo 1	Grupo 2	Grupo 3
16h:55 min	17h:06 min	16h:50 min
16h:53 min	17h:04 min	16h:55 min
16h:54 min	17h:04 min	17h:10 min
16h:55 min	17h:05 min	17h:15 min
16h:56 min	17h:05 min	16h:45 min

Classifique os três grupos quanto à exatidão e precisão dos resultados obtidos, considerando que o horário de Brasília registrava 16h 55 min naquele momento.

Solução

O conjunto de resultados do grupo 1 apresenta uma boa exatidão, pois todos os resultados são muito próximos do valor verdadeiro (horário de Brasília). Por outro lado, os resultados também são muito próximos entre si (reprodutivos), indicando uma boa precisão. Para o grupo 2, os resultados não diferem muito entre si, ou seja, são reprodutivos, portanto, apresentam boa precisão. No entanto, todos eles são bastante diferentes do valor verdadeiro (horário de Brasília) indicando falta de exatidão. No terceiro grupo, os resultados diferem muito entre si (não são reprodutivos) e também, no geral, diferem do valor verdadeiro, indicando falta de precisão e de exatidão.

A **exatidão** representa quão próximo uma observação experimental está do valor verdadeiro. Ela pode ser alcançada minimizando-se os erros da medida. Uma medida mais precisa é também uma medida mais exata. Porém, um número pode ser preciso e não exato. Observe no grupo 1 do exemplo 1 que, apesar de todos acreditarem que seu relógio estava indicando a hora correta, mesmo assim ainda havia uma pequena diferença em relação ao valor verdadeiro (horário de Brasília). Esse tipo de erro pode ocorrer com frequência quando medimos a concentração da mesma solução em instrumentos diferentes. Um comportamento semelhante ao caso do grupo 2 é comum quando a instrumentação não está corretamente calibrada ou através do uso de padrões com concentrações erradas.

Exemplo 2

Expresse o valor obtido da largura do livro usando as duas réguas, sendo uma graduada em centímetro e a outra em milímetro, como mostrado na Figura 5 a seguir. Qual a incerteza nessas duas medidas? Qual dos dois instrumentos de medida é mais preciso?

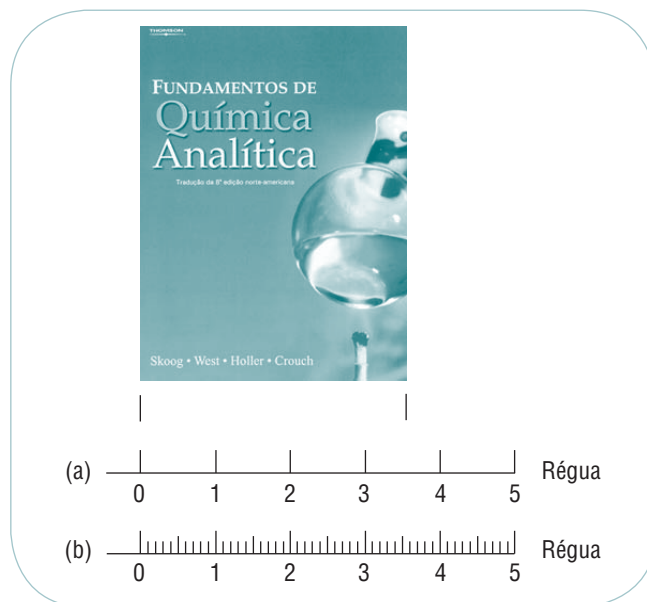


Figura 5 – Régua graduada em (a) centímetros e (b) milímetros, medindo a largura de um livro.

Solução

Usando a régua graduada em centímetro (Figura 5a), você provavelmente diria que o livro tem 3,6, 3,7 ou 3,5 cm de comprimento. Ninguém teria dúvida que o valor da medida é maior que 3 e menor que 4. Mas, qual dessas respostas está correta? Com esse equipamento de medida, não somos capazes de distinguir entre esses três valores. Entretanto, se registramos a resposta como $3,6 \pm 0,1 \text{ cm}$, isto é, entre 3,5 e 3,7 cm, não haverá dúvida de quão próximo estamos do valor correto.

Usando a régua graduada em milímetros (Figura 5b), qual seria agora o comprimento do livro? Haveria mais uma vez um certo desacordo, mas a maioria das pessoas diria 3,51, 3,53 ou ainda 3,55 cm. Nós então dizemos que o valor é $3,53 \pm 0,02 \text{ cm}$. Observe que ninguém duvidaria que a medida está entre 3,50 e 3,60. Em geral, todas as nossas medidas conterão pequenos erros aleatórios resultantes da precisão limitada do instrumento de medida, sendo que nesse caso o instrumento mais preciso é a régua graduada em milímetro, por possuir a menor incerteza (0,02 cm).



Atividade 8

Exercício de Fixação

Tomando como base a incerteza de uma medida, explique qual a diferença entre 32,0 g e 15,00 g?

A Figura 6 apresenta duas situações que mostram esquematicamente quando as medidas são precisas, exatas, imprecisas ou inexatas, mostrando esquematicamente a precisão e a exatidão.

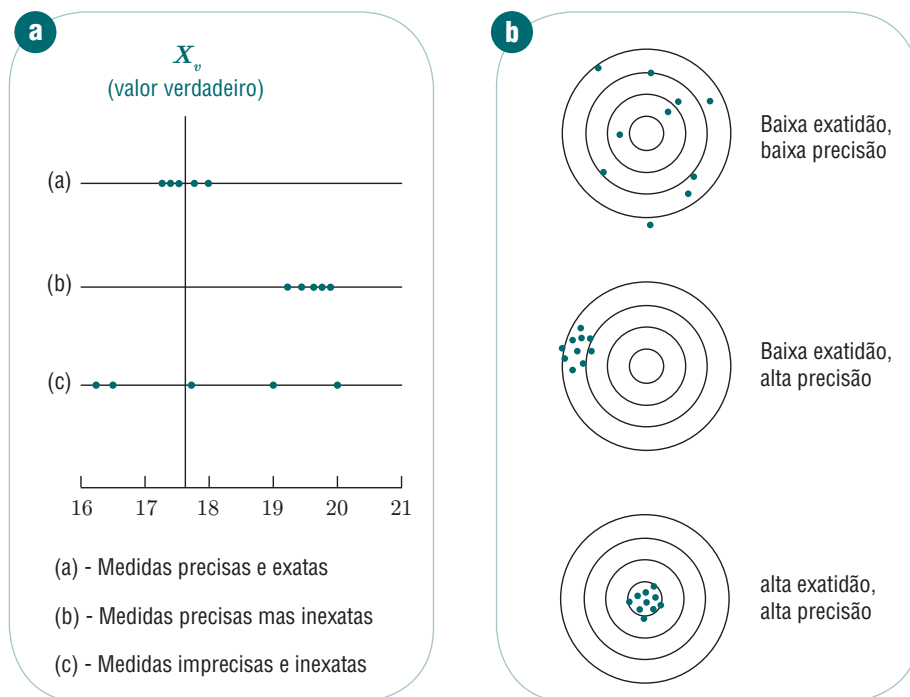


Figura 6 – (6a) Comparação do valor verdadeiro e dos resultados das medidas em (a), (b) e (c). (6b) Distribuição dos dados espetados no alvo, ilustrando a diferença entre exatidão e precisão.

3) Tipos de erros analíticos

Veja que toda medida tem um erro experimental associado, podendo apresentar alto ou baixo grau de incerteza. Um experimento corriqueiro no laboratório, como, por exemplo, uma simples titulação, pode apresentar vários erros inerentes à própria análise, os quais podem ser sistemáticos ou aleatórios.

Erros sistemáticos podem ser causados pela pessoa que está executando o experimento, a qual pode apresentar limitações técnicas, descuidos, enganos etc. Como também, pode ser uma consequência de um defeito no equipamento, tal como aparelho mal calibrado. Esse erro, também chamado de erro determinado, ocorre apenas numa direção, ou seja, aumentando ou diminuindo o valor do resultado. Em geral, o erro sistemático apresenta valores definidos, de forma que, quando conhecemos suas causas, podemos minimizar ou eliminar os seus efeitos. Observe no grupo 2 do exemplo 1 que todos os valores apresentam um desvio em torno de +10 minutos em relação ao horário de Brasília. Nesse caso, o valor verdadeiro poderia ser determinado apenas atrasando cada relógio em 10 minutos.

Vamos analisar as possibilidades de se encontrar erros sistemáticos, por exemplo, na obtenção da concentração do ácido clorídrico (HCl) através do método de titulação. Na aula 12 (Titulação ácido-base), da disciplina Medidas e Transformações Químicas, você pode analisar que o procedimento para se obter a concentração desse ácido consiste basicamente:

- a)** na preparação da solução do padrão primário, que será usada na padronização do $NaOH$;
- b)** em colocar no Erlenmeyer a solução de HCl , acrescentar o indicador e, então, titular essa solução usando o $NaOH$ padronizado no item (a).

Nesse procedimento, uma possibilidade de surgimento de erro sistemático seria fazer os cálculos de concentração do padrão primário incorretos. Se a concentração calculada do padrão é menor do que a real, então, a concentração do HCl terá um desvio negativo.

Outro erro sistemático, atribuído à pessoa que está realizando o experimento, consiste, por exemplo, na escolha de um indicador que tenha faixa de viragem em um pH ácido. Esse equívoco afetaria o resultado para um valor de concentração do ácido sempre menor que o esperado.

Já os **erros aleatórios** são aqueles que ocorrem devido ao acaso, sendo também chamado de indeterminados. Eles são indefinidos, flutuam inteiramente ao acaso na repetição dos resultados, provocando desvios positivos ou negativos em torno de um valor médio (veja os grupos 1 e 2 do exemplo 1). Esse erro acontece devido a variáveis incontroláveis no experimento. Diferentemente do erro sistemático, ora ele pode ocorrer numa direção, ora na outra. Um exemplo desse erro ocorre quando diversas pessoas lêem a escala do volume da bureta, como mostrado na Figura 7. Elas irão ler um valor entre 9,6 e 9,7 mL , podendo ser, de acordo com o modo de ver da pessoa, 9,67, 9,68 ou 9,69 etc.

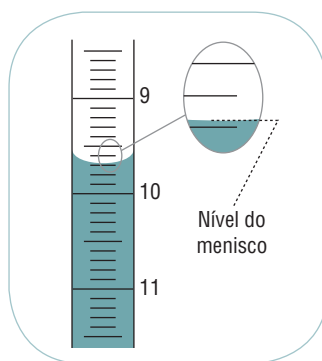


Figura 7 – Escala do volume em uma bureta, que está com o menisco entre 9,6 e 9,7 mL . Essa bureta possui divisões de 0,1 mL , então, podemos estimar a leitura para 0,05 mL .

Na determinação da concentração do HCl , por exemplo, o resultado pode ser modificado devido a fatores como uma gotinha que fica na parede do erlenmeyer ou uma tonalidade diferente no ponto de viragem. Estas são variáveis pelas quais não podemos saber em que direção o resultado será alterado, sendo, portanto, ao acaso.

É importante que você saiba que o erro aleatório sempre existirá em um experimento, daí a necessidade de se fazer um tratamento estatístico para minimização dos seus efeitos. Veja no exemplo 1 que ele surge na ausência ou presença do erro sistemático (grupos 1 e 2).



Atividade 9

Exercício de Fixação

No processo de titulação, cite exemplos de possíveis fontes de erros aleatórios e sistemáticos.

4) Parâmetros estatísticos

A estatística é muito importante para o químico ou pesquisador de qualquer área quando se deseja fazer um experimento que gere como resultado um valor numérico (rendimento percentual, concentração etc.), pois ela é essencial em todas as etapas do experimento (planejamento, interpretação e tratamento dos resultados obtidos). Os parâmetros estatísticos mais conhecidos quando se trata da análise estatística de dados são: a média aritmética, a variância e o desvio padrão.

a) Valor médio

O valor médio ou média aritmética, \bar{X} , é expresso como sendo a relação entre a soma de todos os (i) resultados obtidos e o número total de medidas, **N**, ou seja:

$$\bar{X} = \frac{\sum_i X_i}{N}$$

Exemplo 3

Na análise de uma amostra de vinagre, foram obtidos os seguintes valores expressos em percentual de acidez na Tabela 2 a seguir.

Tabela 2 – Resultados da titulação de uma amostra de vinagre.

Titulação no	Concentração (%)
1	4,10
2	4,22
3	3,95
4	4,12
5	4,13

Qual o valor médio da acidez na amostra de vinagre?

$$\bar{X} = (4,10 + 4,22 + 3,95 + 4,12 + 4,13)/5 = 4,10 \%$$

Neste exemplo, X_i corresponde à percentagem de vinagre determinada em cada amostra i . \bar{X} se torna μ (a média da população) para um conjunto infinito de dados, ou seja, se a análise fosse repetida infinitas vezes.

b) Desvio padrão

A obtenção do Desvio Padrão é feita calculando-se primeiro a diferença ou o desvio ($d_i = X_i - \bar{X}$) de todos os valores da amostra em relação à média. Posteriormente, soma-se o quadrado de todos os desvios e divide-se o total por $N - 1$. O resultado encontrado chama-se variância (representada por s^2) do conjunto de medidas.

$$\text{Variância } s^2 = \frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{N - 1}$$

O **Desvio Padrão**, ou erro padrão, **s**, refere-se à raiz quadrada da variância.

$$\text{Desvio Padrão } s = \sqrt{\frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{N - 1}}$$

Exemplo 4

Qual o valor da variância dos dados apresentados na Tabela do exemplo 3?

$$s^2 = [(4,10 - 4,10)^2 + (4,22 - 4,10)^2 + (3,95 - 4,10)^2 + (4,12 - 4,10)^2 + (4,13 - 4,10)^2]/(5 - 1) = 0,0096$$

Qual o desvio padrão dos dados obtidos no exemplo 3?

$$s = \sqrt{0,0096} = 0,098 \approx 0,10$$

O desvio padrão é usado geralmente para inferir intervalos em torno da média. Para os dados da Tabela 2, o intervalo definido por um desvio padrão em torno da média ($\bar{X} \pm s$) tem como limites $4,10 \pm 0,10$, ou 4,00% e 4,20%.

c) Distribuição normal

Quaisquer valores que se distribuam de forma aleatória podem ser tratados através da distribuição normal ou gaussiana, a qual pode ser obtida através de uma equação baseada nos parâmetros estatísticos (média, desvio padrão e variância). A equação que descreve a distribuição normal ou gaussiana é representada a seguir.

$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-(x-\mu)/2\sigma^2}$$

Onde $f(x)$ é a densidade de probabilidade da variável aleatória, no nosso caso a resposta encontrada na análise, representada por x na equação. μ é a média populacional, considerando

um caso com infinitas repetições da análise. σ^2 é a variância populacional e, portanto, σ é o desvio padrão da população. A Figura 8 representa a curva descrita pela equação anterior. $f(x)$ representa a densidade de probabilidade e a área sob a curva representa a probabilidade total de encontrarmos as respostas e é igual a 1 ou 100%, já que a equação descreve o intervalo total em que as respostas podem ser encontradas. Observe que a probabilidade de encontrarmos respostas com valores em torno da média é alta e diminui à medida que a resposta se afasta do valor médio. Veja também que praticamente 100% das respostas estão distribuídas no intervalo de $(\mu \pm 3\sigma)$.

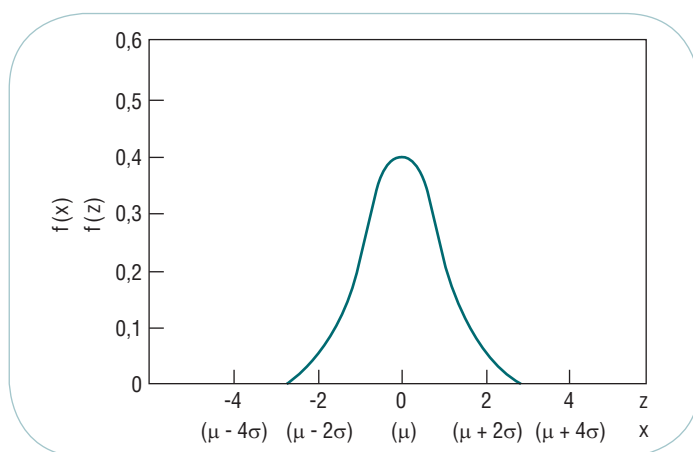


Figura 8 – Uma curva Gaussiana, na qual $\mu = 0$ e $\sigma = 1$

Fonte: Barros Neto, Bruns e Scarminio (2003)

Exemplo 5

Considerando que a média e o desvio padrão encontrados para os dados do exemplo 3 e 4 representem bem uma população de respostas para infinitas repetições do mesmo experimento, calcule o intervalo aproximado em que você deveria encontrar praticamente todas as suas respostas.

Solução

Praticamente todas as respostas estariam no intervalo $\mu \pm 3\sigma$.

Como nesse caso $\mu = \bar{X} = 4,10\%$ e $\sigma = s = 0,10$, então, o intervalo é $4,10 \pm 3(0,10) \rightarrow [3,80\%, 4,40\%]$.

Você pode observar que na Figura 8 estão representados $f(x)$ e $f(z)$. $f(x)$ é a densidade de probabilidade quando representamos as respostas como as obtemos com os dados do exemplo 5, $\mu = 4,10\%$, $(\mu + \sigma) = 4,10 + 0,36 = 4,46$ etc.

A distribuição normal pode ser padronizada de modo que a densidade de probabilidade pode ser representada em função do número de desvios padrão (z). Nesse caso, a Gaussiana é representada como $f(z)$. Observe que quando $x = \mu$, $z = 0$, ou seja, quando obtemos uma

resposta igual à média, o desvio é igual a zero. Portanto, quando obtemos uma resposta cujo valor é igual à média mais um desvio padrão, o desvio é igual a 1, ou seja, $z = 1$.

Retomemos agora os parâmetros estatísticos para o descarte de dados analíticos, nesse caso temos o Teste Q.

5) Descarte de dados analíticos: o Teste Q

O Teste Q é usado para aceitar ou descartar um determinado resultado de um conjunto de medidas. Q é expresso como:

$$Q = (\text{intervalo entre o dado em questão e o seu vizinho mais próximo}) / (\text{diferença entre o dado em questão e o valor mais distante dele})$$

Sendo a dispersão total dos dados a diferença entre o dado em questão e o valor mais distante dele. Se $Q_{\text{calculado}} > Q_{\text{tabelado}}$, então, o resultado em questão pode ser descartado. Os valores tabelados de Q, com 90% de confiança, estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Valores de Q para a rejeição de dados

Q (90% de confiança)	Número de Observações
0,76	4
0,64	5
0,56	6
0,51	7
0,47	8
0,44	9
0,41	10

Fonte: Leite (2005).



Picnômetro

Instrumento usado para se obter densidade de soluções.

Façamos o exemplo a seguir para esclarecer essa definição do Teste Q. Suponhamos que você tenha realizado cinco medidas do volume de um **picnômetro** e obteve os valores: 22,5; 22,3; 22,1; 22,0 e 23,1 litros. O resultado 23,1L é o que difere mais dos outros dados, então, ele é aceitável? Calculemos o valor de Q:

$$Q = \frac{23,1 - 22,5}{23,1 - 22,0} = 0,545$$

Para um conjunto de 5 dados, $Q_{\text{tabelado}} = 0,64 > 0,545$, portanto, não se deve descartar esse dado.

6) Intervalo de confiança: Teste T de Student

O Teste T é utilizado quando você deseja comparar resultados de análises diferentes, como também esse teste pode expressar o intervalo de confiança do seu conjunto de medidas.

Você então pode perguntar: o que é um intervalo de confiança? É a probabilidade de que a média da população, μ , esteja próxima de \bar{X} no seguinte intervalo: $\bar{X} \pm \frac{ts}{\sqrt{N}}$.

Onde t é o chamado Teste T, o qual depende do grau de liberdade do sistema. A Tabela 4 apresenta valores de t para vários níveis de confiança relacionado ao grau de liberdade.

Tabela 4 - Valores do teste T de Student

Graus de liberdade	Nível de confiança (%)						
	50	90	95	98	99	99,5	99,9
1	1,000	6,314	12,706	31,821	63,657	127,32	636,619
2	0,816	2,920	4,303	6,965	9,925	14,089	31,598
3	0,765	2,353	3,182	4,541	5,841	7,453	12,924
4	0,741	2,132	2,776	3,747	4,604	5,598	8,610
5	0,727	2,015	2,571	3,365	4,032	4,773	6,869
6	0,718	1,943	2,447	3,143	3,707	4,317	5,959
7	0,711	1,895	2,365	2,998	3,500	4,029	5,408
8	0,706	1,860	2,306	2,896	3,355	3,832	5,041
9	0,703	1,833	2,262	2,821	3,250	3,690	4,781
10	0,700	1,812	2,228	2,764	3,169	3,581	4,587
15	0,691	1,753	2,131	2,602	2,947	3,252	4,073
20	0,687	1,725	2,086	2,528	2,845	3,153	3,850
25	0,684	1,708	2,068	2,485	2,787	3,078	3,725
30	0,683	1,697	2,042	2,457	2,750	3,030	3,646
40	0,681	1,684	2,021	2,423	2,704	2,971	3,551
60	0,679	1,671	2,000	2,390	2,660	2,915	3,460
120	0,677	1,658	1,980	2,358	2,617	2,860	3,373
∞	0,674	1,645	1,960	2,326	2,576	2,807	3,291

Fonte: Leite (2005).

O exemplo 6 será feito com o propósito de você aprender a utilizar a tabela 4 para determinar o intervalo de confiança.

Exemplo 6

Em várias repetições da obtenção da concentração (em ppm) de nitratos em água, foram obtidos os seguintes resultados: 11,1; 12,0; 12,4; 11,6 e 11,9 ppm. Calcule os intervalos de confiança de 90 e 99,5% dessas concentrações de nitratos em águas (a determinação de nitratos ou de nitrogênios de nitrato em águas será feita na aula 12 desta disciplina).

Solução

O intervalo de confiança de 90 e 99,5% é:

$$\bar{X} \pm \frac{ts}{\sqrt{N}}, \text{ onde } \bar{X} = 1,11 \text{ mol/L e } s = 0,0866 \text{ mol/L}.$$

O valor de t com 4 ($5-1=4$) graus de liberdade com:

- 90% de confiança é igual a 2,132, logo o intervalo de confiança é: $11,8 \pm 0,462$;
- 99,5% de confiança é igual a 5,598, logo o intervalo de confiança é: $11,8 \pm 1,21$.

O intervalo de confiança e o desvio padrão podem dar uma estimativa da incerteza experimental. Vamos ver como isso é feito. Por exemplo, foram obtidas quatro (4) concentrações do ácido HCl : 1,01; 1,21; 1,15 e 1,08 mol/L relativas a titulações repetidas de HCl com $NaOH$. O intervalo de confiança de 99% é:

$$\bar{X} \pm \frac{ts}{\sqrt{N}}, \text{ onde } \bar{X} = 1,11 \text{ mol/L e } s = 0,0866 \text{ mol/L}.$$

Na Tabela 2, o valor de T com 3 ($N-1=3$) graus de liberdade e 99% de confiança é igual a 5,841, logo:

$$\frac{ts}{\sqrt{N}} = \frac{5,841 \times 0,0866}{\sqrt{4}} = 0,25.$$

Portanto, existe uma chance de 99% de que μ esteja dentro do intervalo $1,11 \pm 0,25$ (0,86 a 1,36).

Fazendo a relação entre intervalo de confiança e incerteza, temos que a incerteza na concentração é $\pm 0,25 \text{ mol/L}$.

Leitura complementar

BARROS NETO, Benício de; BRUNS, Roy Edward; SCARMINIO, Ieda Spacino. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 2. ed. Campinas: UNICAMP, 2003.

Se você deseja se aprofundar em Quimiometria (estatística para os químicos), não deixe de ler o livro citado anteriormente.

Resumo

Nesta aula, você aprendeu o significado da amostragem e noções básicas de como realizar um tratamento estatístico. Dentro dos temas avaliados, foi possível perceber que a amostragem é um processo de seleção de uma amostra representativa para a análise, e que na análise química existem várias etapas que vão desde a amostragem de um lote até a análise das amostras individuais. No estudo sobre tratamento estatístico, você verificou que na realização de uma série de medidas da mesma quantidade, os resultados podem ser precisos, exatos, precisos e inexatos, ou nem um desses dois. Além disso, foi abordado os tipos de erros em uma medida, que são classificados como sistemáticos e aleatórios. Nesses estudos, você percebeu que a estatística é muito importante quando se deseja fazer um experimento, uma vez que ela é essencial para o planejamento, interpretação e tratamento dos resultados obtidos. Por exemplo, você aprendeu que o Teste Q é usado para aceitar ou descartar um determinado resultado de um conjunto de medidas, enquanto que o Teste T é utilizado quando você deseja comparar resultados e expressar o intervalo de confiança.

Autoavaliação

1

Na obtenção da concentração molar (M) do ácido clorídrico (HCl), através do método de titulação descrito no item 3 (Tipos de erros analíticos), foram realizadas 5 repetições da titulação de HCl com $NaOH$, obtendo-se os seguintes valores de concentração em mol/L : 0,51; 0,55; 0,45; 0,60 e 0,56. Calcule a média aritmética e o desvio padrão dessas concentrações molares.

2

Considerando que a média e o desvio padrão encontrados na questão anterior representem bem uma população de respostas para infinitas repetições do mesmo experimento, calcule o intervalo aproximado em que você deveria encontrar praticamente todas as suas respostas. Faça também a curva da distribuição Gaussiana, na qual $\mu = 0$ e $\sigma = 1$.

3

Considerando o mesmo conjunto de valores do volume do picnômetro, dado no item 5 (Descarte de dados analíticos: o Teste Q), suponha que você tenha feito mais uma medida e o sexto valor obtido foi 25,0L. Esse valor é aceitável por quê?

4

Em várias repetições da obtenção da concentração (em ppm) de nitrogênio em soluções-padrão de NO_3^- (nitrato) em água, foram obtidos os seguintes resultados: 0,5; 1,0; 1,5 e 2,0 ppm. Calcule os intervalos de confiança de 90 e 99,5% dessas concentrações de nitrogênio de nitratos em águas. Qual a incerteza na concentração?

Referências

LEITE, F. **Validação em análise química**. 4. ed. São Paulo: Editora Átomos, 2002.

LEITE, F. **Amostragem**: fora e dentro do laboratório. São Paulo: Editora Átomos, 2005.

HARRIS, D. C. **Análise química quantitativa**. 6. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos - LTC, 2005.

SKOOG, Douglas A. et al. **Fundamentos de química analítica**. São Paulo: Thomson Learning, 2006.

Anotações

[illegible]

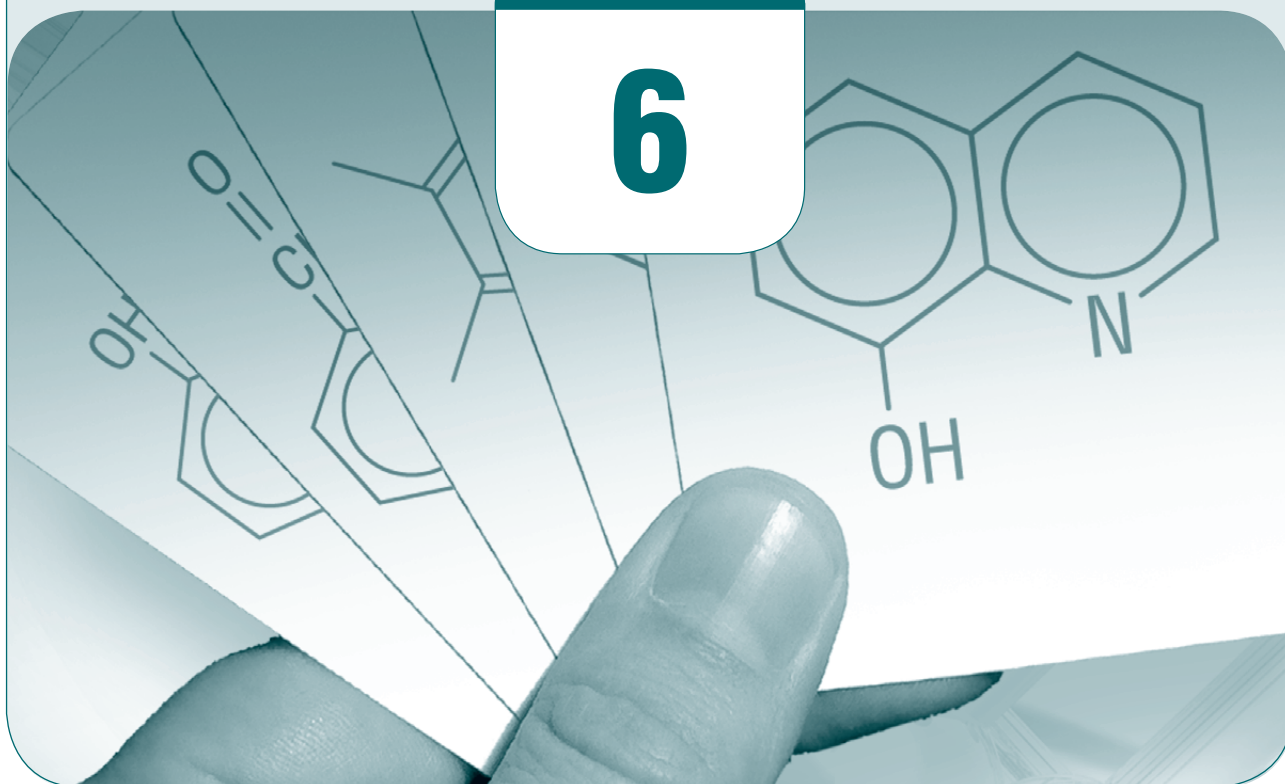
[illegible]

Unidade 4 – Técnicas clássicas de análise – Parte I

Gravimetria

Aula

6





Apresentação da unidade

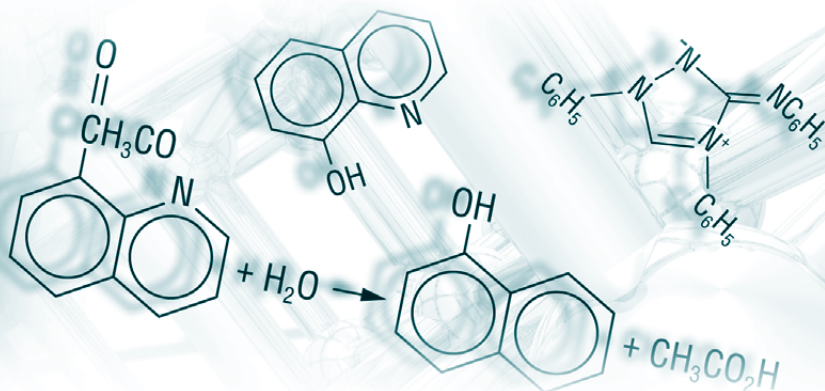
A unidade 3, constituída pela aula 5 (Amostragem e tratamento estatístico), permitiu que você aprendesse os principais conceitos de amostragem e tratamento estatístico de dados, imprescindíveis nos procedimentos analíticos. Esta unidade, denominada Técnicas clássicas de análise (parte 1), é constituída pela aula 6 que corresponde a uma dessas técnicas mais comumente conhecida pelo nome de gravimetria.

Apresentação

Nesta aula, serão discutidos os principais tópicos referentes à gravimetria, uma técnica clássica de análise, ainda muito utilizada nos laboratórios por ser um método simples, exato e de baixo custo. Ao longo da aula, você aprenderá os princípios, vantagens, desvantagens, aplicações e as principais operações realizadas durante uma análise gravimétrica.

Objetivos

- 1 Entender os princípios da gravimetria.
- 2 Conhecer a classificação das técnicas clássicas de análise.
- 3 Identificar os processos gravimétricos e as vantagens e desvantagens dessa técnica.
- 4 Identificar os principais tipos de contaminação dos precipitados.
- 5 Entender as operações unitárias sucessivas em uma análise gravimétrica.



Generalidades

A Química Analítica é a parte da Química que trata da análise de uma variedade de substâncias, ou seja, da identificação e caracterização de espécies conhecidas ou desconhecidas; e pode ser dividida em métodos qualitativos e quantitativos.

A Química Analítica Quantitativa fundamenta-se em um conjunto de métodos empregados na determinação do teor de uma espécie, principalmente em solução. Essa área da Química emprega uma grande variedade de reagentes capazes de fornecer informações analíticas importantes na quantificação de um analito em uma determinada amostra, utilizando uma seqüência lógica de procedimentos simples e eficientes para a análise de diminutas amostras com grande sucesso, e tendo como objetivo estabelecer teores de uma dada espécie constituinte de uma determinada matriz. O método empregado depende da natureza e da quantidade da amostra disponível e pode ser realizado a partir de uma análise clássica ou instrumental. As técnicas de análise clássicas (ou não-instrumentais) utilizam, em geral, reações quantitativas em fase aquosa ou medição de volume em fase gasosa. Os instrumentos usados para a aplicação dessa técnica são simples, como vidrarias graduadas, balanças analíticas, chapas aquecedoras, entre outros.

Os métodos clássicos de análise são constituídos pela gravimetria e pelas técnicas volumétricas. A gravimetria explora a obtenção de um produto com escassa solubilidade em um determinado solvente. O emprego de procedimentos adequados de separação, volatilização do solvente e/ou conversão do analito em uma espécie mais estável, bem como o emprego de cálculos simples, permitem ao analista estabelecer o real teor de uma espécie de interesse em uma amostra alvo.

As técnicas volumétricas são divididas em volumetria de neutralização, volumetria de precipitação, volumetria de oxi-redução e volumetria de complexação. O emprego de cada uma dessas técnicas deve levar em conta o caráter do substrato existente na amostra de interesse. Por exemplo, uma substância ácida ou alcalina pode ser investigada utilizando-se a volumetria de neutralização. A formação de uma espécie pouco solúvel pode muito bem ser tratada com a volumetria de precipitação, enquanto a formação dos compostos de coordenação pode ser quantificada por meio da volumetria de complexação. Por fim, característica de transferência eletrônica entre agentes oxidantes e redutores é a base da volumetria de oxi-redução.

As técnicas de análise moderna ou instrumental utilizam uma aparelhagem que permite as determinações baseadas nas propriedades físicas e químicas dos elementos. Os químicos analíticos têm utilizado muitas técnicas modernas de análise com o advento dos equipamentos. Diversos instrumentos estão a serviço da Química Analítica e têm-se mostrado de grande valor. O emprego desses equipamentos nos ensaios quantitativos tem explorado as mais variadas possibilidades de monitoramento de uma substância através das propriedades inerentes a cada elemento. Métodos ópticos, cromatográficos, eletroquímicos têm apresentado resultados rápidos, confiáveis e seguros de análise.

Nesta aula, iremos nos deter na gravimetria, enfocando os seus princípios, procedimentos analíticos e aplicações.

Análise gravimétrica

Os processos gravimétricos foram o suporte das análises químicas de minérios e materiais industriais nos séculos XVIII e XIX. No entanto, eles são considerados bastante enfadonhos para serem usados nos dias de hoje, como será visto posteriormente quando estudarmos as desvantagens da gravimetria. Todavia, quando é aplicável, a gravimetria ainda é um dos métodos analíticos mais exatos.



Precipitado

É um sólido formado em uma reação química ou pela supersaturação de um composto.

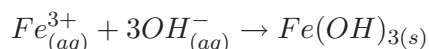
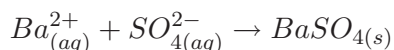
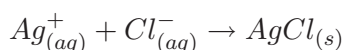
Calcinação

É um processo pelo qual um material de natureza orgânica ou inorgânica é queimado em presença de ar.

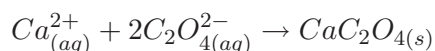
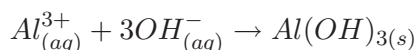
Na análise gravimétrica, a massa de um produto é usada para calcular a quantidade do constituinte original; como característica principal, o produto ideal deve ser insolúvel (precipitado), facilmente filtrável, muito puro, não arrastar impurezas da solução e, por fim, deve possuir uma composição química conhecida após sua secagem ou, se necessário, calcinação. Consiste fundamentalmente na obtenção de um precipitado estável que contenha o elemento ou a substância a ser determinada. O **precipitado**, de uma forma geral, é um sal ou um óxido hidratado insolúvel obtido por um dos seguintes processos:

- a) precipitação química;
- b) volatilização;
- c) eletrodeposição.

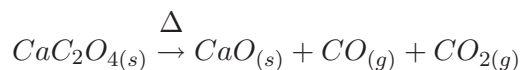
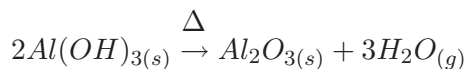
Conforme citado anteriormente, um precipitado poderá ser obtido a partir da precipitação química, na qual se faz o uso de um reagente precipitante, com formação de uma substância insolúvel que poderá ser separada por meio do processo de filtração. Dentre alguns exemplos clássicos, podemos citar a obtenção de cloreto de prata – $AgCl$, sulfato de bário – $BaSO_4$ e hidróxido de ferro – $Fe(OH)_3$, conforme as reações mostradas a seguir.



É importante salientar que o precipitado formado pode ser denominado depositado, quando o composto precipita por ação de um reagente, conforme exemplo a seguir:



Ou poderá ser considerado ponderal, no qual a massa do composto é determinada definitivamente após realização da **calcinação**. Assim, o hidróxido de alumínio e o oxalato de cálcio serão calcinados para a obtenção dos respectivos óxidos – Al_2O_3 e CaO , conforme reações a seguir.



A volatilização é um processo de conversão de um líquido ou sólido ao estado gasoso.

Nesse caso, o analito é isolado dos outros constituintes da amostra pela conversão a um gás de composição conhecida. A massa do gás serve então como uma medida da concentração do analito. Observe na Figura 1 um procedimento que pode ser utilizado para determinar a quantidade de bicarbonato de sódio presente em comprimidos antiácidos. Nesse caso, uma massa de amostra de comprimidos finamente triturado é tratada com ácido sulfúrico diluído para converter o bicarbonato de sódio em dióxido de carbono, conforme reação a seguir.

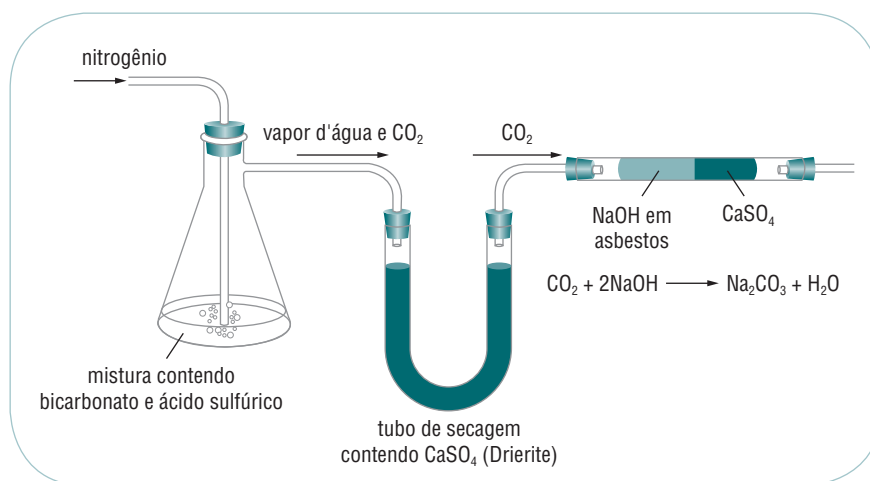
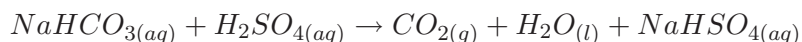
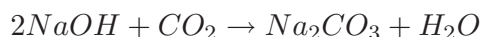


Figura 1 – Aparato para a determinação da quantidade de bicarbonato de sódio ($NaHCO_3$) em comprimidos antiácidos por volatilização gravimétrica.

Fonte: Skoog et al (2006, p. 316).

Como mostrado na Figura 1, essa reação é realizada em um frasco conectado a um tubo de absorção previamente pesado contendo o absorvente Ascarite II, que consiste em hidróxido de sódio absorvido em silicato não fibroso. Esse material retém o dióxido de carbono por meio da reação mostrada a seguir:



O tubo de absorção contém um dessecante para reter o vapor d'água produzido pela reação e, dessa forma, é possível determinar a concentração do bicarbonato de sódio.

Finalmente, na eletrogravimetria, o analito é separado pela deposição em um **eletrodo** por meio do uso de uma corrente elétrica, e a massa desse produto fornece uma medida da concentração do analito.



Eletrodo

É um condutor em cuja superfície ocorre transferência de elétrons para a solução que está ao redor.



Atividade 1

Exercício de Fixação

Explique a diferença entre os processos gravimétricos: precipitação química, volatilização e eletrogravimetria.

Neste momento, você já tomou conhecimento dos princípios da gravimetria e dos seus tipos de processos. Agora, vamos conhecer as vantagens e desvantagens dessa técnica.

A análise gravimétrica apresenta algumas **vantagens**, dentre elas podemos destacar:

- a) as operações unitárias ou as etapas utilizadas no procedimento gravimétrico são de fácil execução e de boa reprodutibilidade;
- b) usa-se equipamentos simples e de baixo custo, como béquer, funil de vidro, cadinho de porcelana, bico de bunsen, mufla, estufa, balança analítica etc.

Dentre as **desvantagens** da análise gravimétrica podemos citar:

- a) tempo de análise geralmente prolongado;
- b) grande número de operações necessárias para sua execução, causando uma série de erros acumulativos;
- c) falta de sensibilidade para determinação de microconstituintes na amostra (faixa de **ppm e ppb**).



ppm e ppb

ppm (parte por milhão)
e ppb (parte por bilhão):
são unidades utilizadas
para indicar baixas
concentrações de um
analito.



Atividade 2

Exercício de Fixação

Identifique as principais vantagens e desvantagens da análise gravimétrica.



Métodos gravimétricos

Os métodos gravimétricos têm sido desenvolvidos para a maioria dos cátions e ânions inorgânicos, como também para espécies neutras como água, dióxido de enxofre, dióxido de carbono e iodo. Além disso, uma variedade de substâncias orgânicas também pode ser facilmente determinada gravimetricamente. Na verdade, os métodos gravimétricos estão entre os mais amplamente aplicados entre todos os métodos analíticos. Na Tabela 1, você pode visualizar algumas análises gravimétricas representativas para cátions e ânions.

Tabela 1 – Análises gravimétricas representativas

Espécie Analisada	Forma precipitada	Forma pesada	Espécies interferentes
K^+	$KB(C_6H_5)_4$	$KB(C_6H_5)_4$	NH_4^+ , Ag^+ , Hg^{2+} , Ti^+ , Rb^+ , Cs^+
Mg^{2+}	$Mg(NH_4)PO \cdot 6H_2O$	$Mg_2P_2O_7$	Vários metais exceto Na^+ e K^+
Ca^{2+}	$CaC_2O_4 \cdot H_2O$	$CaCO_3$ ou CaO	Vários metais exceto Mg^{2+} , Na^+ e K^+
Ba^{2+}	$BaSO_4$	$BaSO_4$	Na^+ , K^+ , Li^+ , Ca^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Sr^{2+}
Ti^{4+}	$TiO(5,7 - \text{dibromo} - 8 - \text{hidroxiquinolina})^2$	A mesma	Fe^{3+} , Zr^{4+} , Cu^{2+} , $C_2O_4^{2-}$, citrato, HF
VO_4^{3-}	Hg_3VO_4	V_2O_3	Cl^- , Br^- , I^- , SO_4^{2-} ,
Cr^{3+}	$PbCrO_4$	$PbCrO_4$	Ag^+ , NH_4^+
Mn^{2+}	$Mn(NH_4)PO_4 \cdot H_2O$	$Mn_2P_2O_7$	Vários metais
Fe^{3+}	$Fe(HCO_2)_3$	Fe_2O_3	Vários metais
Co^{2+}	$Co(1\text{-nitroso-}2\text{-naftolato})_3$	$CoSO_4$ (pela reação com H_2SO_4)	Fe^{3+} , Pd^{2+} , Zr^{4+}
Ni^{2+}	$Ni(\text{dimetilgloximato})_2$	A mesma	Pd^{2+} , Pt^{2+} , Bi^{2+} , Hg^{2+} , Ag^+
Cu^{2+}	$CuSCN$	$CuSCN$	NH_4^+ , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Ag^+
Zn^{2+}	$Zn(NH_4)PO_4 \cdot H_2O$	$Zn_2P_2O_7$	Vários metais
Ce^{4+}	$C(IO_3)_4$	CeO_2	Th^{4+} , Ti^{4+} , Zr^{4+}
Al^{3+}	$Al(8\text{-hidroxiquinolato})_3$	A mesma	Vários metais
Sn^{4+}	$Sn(\text{cupferron})_4$	SnO_2	Cu^{2+} , Pb^{2+} , $As(III)$
Pb^{2+}	$PbSO_4$	$PbSO_4$	Cl^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Hg^{2+} , Ag^+ , HCl ,
NH_4^+	$NH_4B(C_6H_5)_4$	$NH_4B(C_6H_5)_4$	K^+ , Rb^+ , Cs^+
Cl^-	$AgCl$	$AgCl$	Br^- , I^- , SCN^- , S^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, CN^-
Br^-	$AgBr$	$AgBr$	Cl^- , I^- , SCN^- , S^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, CN^-
I^-	AgI	AgI	Cl^- , I^- , SCN^- , S^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, CN^-

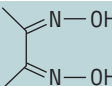
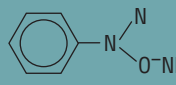
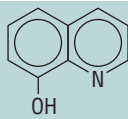
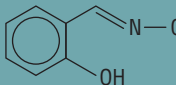
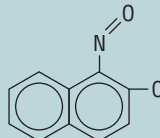
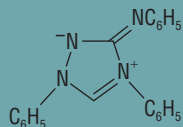
SCN^-	$CuSCN$	$CuSCN$	$NH_4^+, Pb^{2+}, Hg^{2+}, Ag^+$
CN^-	$AgCN$	$AgCN$	$Cl^-, Br^-, I^-, SCN^-, S^{2-}, S_2O_3^{2-}$
F^-	$(C_6H_5)_3SnF$	$(C_6H_5)_3SnF$	Vários metais(exceto os metais alcalinos)
ClO^-	$KClO_4$	$KClO_4$	
SO_4^{2-}	$BaSO_4$	$BaSO_4$	$Na^+, K^+, Li^+, Ca^{2+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}$
PO_4^{3-}	$Mg(NH_4)PO_4 \cdot 6H_2O$	$Mg_2P_2O_7$	Vários metais exceto Na^+ e K^+
NO_4^-	Nitrato de nitron	Nitrato de nitron	$ClO_4^-, I^-, SCN^-, CrO_4^{2-}, ClO_3^-, NO_2^-$
CO_4^{2-}	CO_2 (por acidificação)	CO_2	(O CO_2 liberado é retirado com Ascarite)

Fonte: Harris (2001).

Agentes precipitantes orgânicos

Vários reagentes orgânicos têm sido desenvolvidos para a determinação gravimétrica de espécies inorgânicas. Muitos deles são significativamente mais seletivos em suas reações do que a maioria dos reagentes inorgânicos. Na Tabela 2 é possível você conhecer esses reagentes mais comuns empregados no dia-a-dia de uma análise gravimétrica.

Tabela 2 – Agentes precipitantes orgânicos comuns

	Estrutura	Íons precipitados
Dimetilglioximina		$Ni^{2+}, Pd^{2+}, Pt^{2+}$
Cupferron		$Fe^{3+}, VO_2^+, Ti^{4+}, Zr^{4+}, Ce^{4+}, Ga^{3+}, Sn^{4+}$
8-hidroxiquinolina (oxima)		$Mg^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+}, Al^{3+}, Fe^{3+}, Bi^{3+}, Ga^{3+}, Th^{4+}, UO_2^{2+}, TiO^{2+}$
Salicilaldoxima		$Cu^{2+}, Pb^{2+}, Bi^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+}, Pd^{2+}$
1-nitroso-2-naftol		$Co^{2+}, Fe^{3+}, Pd^{2+}, Zr^{4+}$
Nitron		$NO_3^-, ClO_4^-, BF_4^-, WO_4^{2-}$
Tetrafenilborato de sódio	$Na^+ B(C_6H_5)_4^-$	$K^+, Rb^+, Cs^+, NH_4^+, Ag^+$, íons amônio orgânicos
Cloreto de tetrafenilarsênio	$(C_6H_5)_4As^+ Cl^-$	$Cr_2O_7^{2-}, MnO_4^-, ReO_4^-, MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}, ClO_4^-, I_3^-$

Fonte: Harris (2001).

Contaminação dos precipitados

Durante a formação do precipitado de interesse, pode ocorrer o arraste de outros constituintes que são normalmente solúveis e que em muitas situações não são removidos por simples lavagem. Esse fato provoca o que chamamos de contaminação do precipitado e constitui a maior fonte de erros na análise gravimétrica. Tal contaminação pode ser por **coprecipitação** (formação de soluções sólidas e adsorção de superfície) ou **pós-precipitação**, que será definida mais adiante.

Coprecipitação

a) Coprecipitação por formação de soluções sólidas

Nesse caso, o íon contaminante é capaz de substituir o ânion ou cátion na rede cristalina do precipitado e pode ocorrer com íons de mesmo tamanho e mesma carga, como, por exemplo, o $PbSO_4$ (sulfato de chumbo) e o $BaSO_4$ (sulfato de bário) ou ainda o $BaSO_4$ e o $BaCrO_4$ (cromato de bário). É possível também envolver íons de mesmo tamanho e cargas diferentes, porém, com fórmulas químicas semelhantes, tais como o $BaSO_4$ e o $KMnO_4$ (permanganato de potássio). Uma forma de evitar esse tipo de contaminação seria colocar a substância contaminante sobre outra forma química antes da precipitação. Um exemplo clássico de evitar a coprecipitação do $BaCrO_4$ no $BaSO_4$ é reduzir o íon CrO_4^{2-} a Cr^{3+} , antes da precipitação.

b) Coprecipitação por adsorção na superfície

Nesse tipo de coprecipitação, a impureza é adsorvida na superfície do precipitado e, à medida que as partículas crescem, o íon contaminante fica retido na estrutura cristalina do precipitado provocando imperfeições. No entanto, esses íons não fazem parte do retículo cristalino e, portanto, não substituem os cátions ou ânions no precipitado normal. Em soluções iônicas, a adsorção é de origem elétrica, ou seja, a superfície das partículas adquire uma carga elétrica e atrai os íons de carga oposta presentes na solução. Tomando como exemplo a formação do sulfato de bário ($BaSO_4$), é verificado que pela adição lenta de íons Ba^{2+} a uma solução de sulfato de sódio, o íon sulfato estará em excesso durante a precipitação, e a primeira camada de adsorção será de íons sulfato. Assim, a superfície do cristal adquire uma carga negativa que atrai íons Na^+ da solução e conseqüentemente o sulfato de bário fica com uma camada de sulfato de sódio adsorvida sobre ele.

Pós-precipitação

O fenômeno da pós-precipitação é caracterizado pela precipitação lenta de uma segunda substância e posterior deposição sobre a superfície do precipitado de interesse, quando o precipitado principal é deixado em repouso em contato com a água mãe. Considere a precipitação do oxalato de cálcio (CaC_2O_4) na presença de magnésio. O oxalato de magnésio

(MgC_2O_4) não precipita porque apresenta uma tendência a formar soluções supersaturadas. Dessa forma, se o precipitado de cálcio for filtrado imediatamente, pouco ou nenhum magnésio estará presente nesse precipitado. Por outro lado, se a solução for deixada em repouso por algum tempo (mais de uma hora), o oxalato de magnésio irá pós-precipitar e contaminar o precipitado do cálcio.



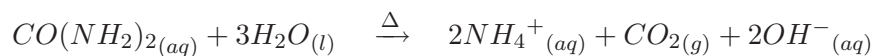
Atividade 3

Exercício de Fixação

Relacione e conceitue os tipos de contaminação de precipitados.

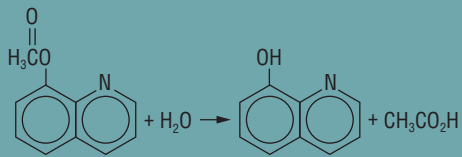
Precipitação homogênea

Nos procedimentos gravimétricos clássicos, um reagente precipitante diluído é adicionado lentamente sob agitação, com o objetivo de obterem-se partículas maiores, mais perfeitas e mais puras. No entanto, durante esse procedimento, cria-se uma zona de contato entre duas soluções relativamente concentradas, surgindo inúmeras partículas pequenas. Assim, é possível fazer uso de precipitação de uma solução homogênea. Nesse caso, o reagente precipitante não é adicionado como tal, mas é gerado lenta e uniformemente. Por exemplo, a uréia se decompõe em água fervente para produzir OH^- , segundo a equação a seguir:



A uréia é usada na precipitação de hidróxidos de certos metais, e os precipitados formados a partir da precipitação homogênea apresentam propriedades mais convenientes para uma análise gravimétrica do que o precipitado obtido pela simples adição de amônia. Na Tabela 3, você poderá visualizar os reagentes mais comuns utilizados na precipitação homogênea, além de observar os elementos que poderão ser precipitados.

Tabela 3 – Reagentes comuns usados na precipitação homogênea

Reagente	Reação	Alguns elementos precipitados
Uréia	$(H_2N)_2CO + 3H_2O \rightarrow CO_2 + 2NH_4^+ + 2OH^-$	<i>Al, Ga, Th, Bi, Fe, Sn</i>
Cianato de potássio	$HOCN + 2H_2O \rightarrow NH_4^+ + CO_2 + OH^-$	<i>Cr, Fe</i>
Tioacetamida	$\begin{array}{ccc} S & & O \\ & & \\ CH_3CNH_2 + H_2O & \rightarrow & CH_3CNH_2 + H_2S \end{array}$	<i>Sb, Mo, Cu, Cd</i>
Ácido sulfâmico	$H_3N^+SO_3^- + 2H_2O \rightarrow NH_4^+ + SO_4^{2-} + H_2S$	<i>Ba, Ca, Sr, Pb</i>
Oxalato de dimetila	$\begin{array}{ccc} O & O & \\ & & \\ CH_3OCCOCH_3 + 2H_2O & \rightarrow & 2CH_3OH + C_2O_4^{2-} + H^+ \end{array}$	<i>Ca, Mg, Zn</i>
Fosfato de trimetila	$(CH_3O)_3P=O + 3H_2O \rightarrow 3CH_3OH + PO_4^{3-} + 3H^+$	<i>Zr, Hf</i>
Íon crômico mais bromato	$2Cr^{3+} + BrO_3^- + 5H_2O \rightarrow 2CrO_4^{2-} + Br^- + 10H^+$	<i>Pb</i>
8-acetoxiquinolina		<i>Al, U, Mg, Zn</i>

Até o momento, você deve ter compreendido os princípios da análise gravimétrica. Agora, iremos mostrar as diferentes etapas necessárias para a realização dessa análise.



Atividade 4

Exercício de Fixação

Em que se baseia a precipitação homogênea? Cite cinco reagentes mais comuns utilizados nesse tipo de precipitação.

Etapas sucessivas da análise gravimétrica

Uma análise gravimétrica começa sempre com uma pesagem, ou seja, com a tomada da amostra que será utilizada na análise, e termina com outra pesagem da substância de interesse. Entre essas duas etapas, várias outras podem ser realizadas. Assim, em linhas gerais, as etapas de uma gravimetria podem ser sumarizadas na seguinte seqüência: 1) preparação da solução; 2) precipitação; 3) digestão; 4) filtração; 5) lavagem do precipitado; 6) secagem e calcinação; 7) pesagem. A seguir, apresentamos essas etapas.

Preparação da solução

Para iniciar uma análise gravimétrica, é necessário que o elemento esteja em solução, ou seja, prepara-se uma solução da amostra (geralmente sólida) por meio de um tratamento químico, escolhido de acordo com a natureza da amostra a ser analisada. Tal tratamento pode ser suave ou enérgico, ácido ou básico, em solução ou fusão e é denominado de “abertura”, como, por exemplo, como uso de água, os ácidos clorídrico (HCl), nítrico (HNO_3), fluorídrico (HF), água régia ($3HCl + 1HNO_3$), fusão com carbonato de sódio anidro (Na_2CO_3), peróxido de sódio (Na_2O), hidróxido de sódio ($NaOH$) e pirossulfato de potássio ($K_2S_2O_7$). A escolha do tipo de abertura dependerá da amostra a ser analisada.

Precipitação

Nessa etapa, o elemento a ser dosado é separado da solução através da formação de um precipitado convenientemente escolhido em cada caso. Nesse caso, deve-se escolher um reagente precipitante que conduza à formação de um precipitado quantitativamente insolúvel.

Digestão

É o tempo de permanência do precipitado, após ter sido formado, em contato com o meio de precipitação (água-mãe); tem o objetivo de obter um precipitado constituído de partículas grandes, facilmente filtráveis e o mais puro possível.

Filtração

É o processo de separação do precipitado do meio em que se processou a sua formação. A filtração pode ser realizada por sucção, na qual é utilizada uma tromba d'água ou uma bomba de vácuo, ou por ação da gravidade, fazendo-se uso de papel de filtro, conforme mostrado na Figura 2.

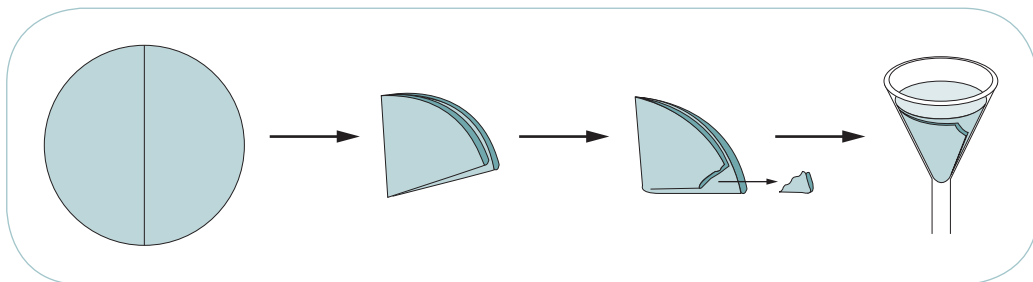


Figura 2 – Preparação do papel de filtro

Fonte: Baccan et al (1995).

Durante a filtração por ação da gravidade, faz-se inicialmente a decantação, transferindo-se primeiro o líquido sobrenadante e, em seguida, o precipitado. Essa transferência é feita com o auxílio de um bastão de vidro, recolhendo-se o filtrado em um béquer, de acordo com a Figura 3.

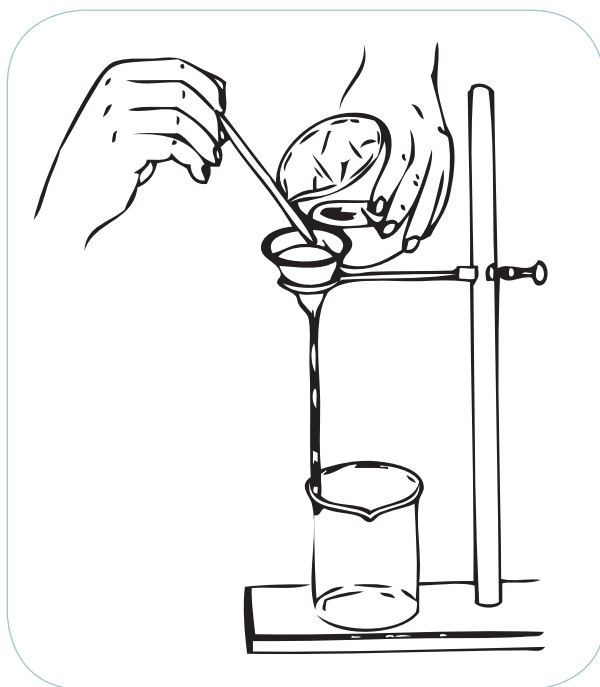


Figura 3 – Filtração por ação da gravidade

Fonte: Baccan et al (1995).

Lavagem do precipitado

Nessa etapa, o precipitado é submetido a um processo de lavagem, com o objetivo de remover parte da água-mãe que ficou nele retida e eliminam-se as impurezas solúveis e não voláteis na temperatura de secagem ou calcinação a que o precipitado será submetido. A Figura 4 demonstra o processo de filtração e lavagem de um precipitado.

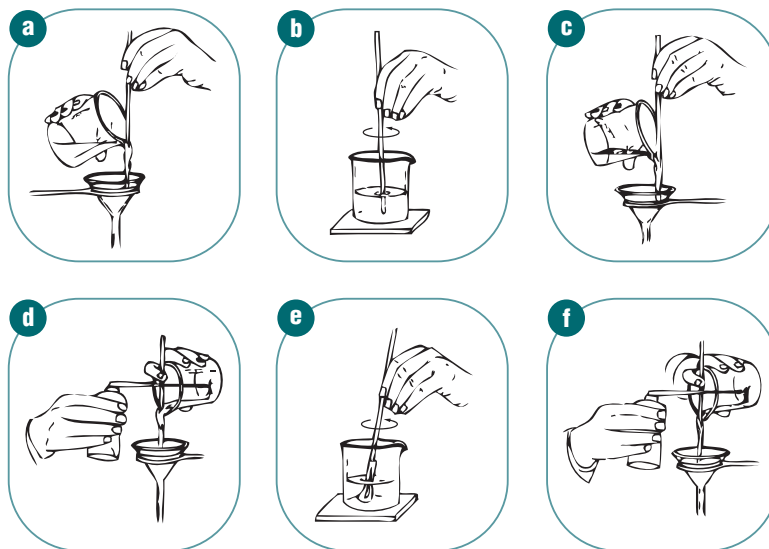


Figura 4 – Seqüência de operações realizadas na transferência de um precipitado

Fonte: Baccan et al (1995).

Secagem ou calcinação

Após a filtração e a lavagem do precipitado, este deve ser seco ou calcinado antes de ser pesado. Em algumas situações, a secagem é realizada até uma temperatura de 250 °C. Nesse caso, o objetivo é remover a água de lavagem residual, e o precipitado é pesado sob a forma obtida na precipitação. Essa secagem, na maioria das vezes, é feita em estufas elétricas reguladas até 110 °C. Por outro lado, pode ser necessário realizar a calcinação com o intuito de permitir a formação de um precipitado ponderal.

Na Figura 5, é possível visualizarmos as etapas realizadas com o papel de filtro contendo o precipitado que se deseja calcinar em mufla (veja a aula 2 – Materiais necessários para o desenvolvimento de experimentos no laboratório –, da disciplina Medidas e Transformações Químicas).

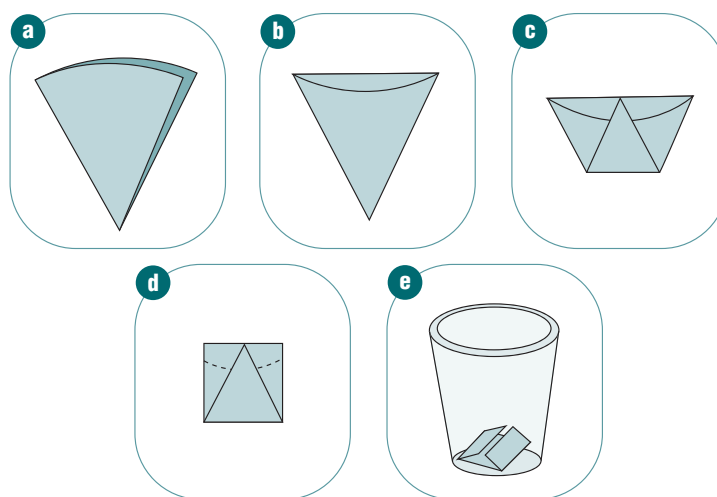


Figura 5 – Etapas de preparação do papel de filtro no cadinho de porcelana

Pesagem

Finalizando a análise gravimétrica, temos a pesagem que é realizada em uma balança analítica de precisão e, em seguida, a realização dos cálculos que permitirão determinar as concentrações da espécie de interesse.

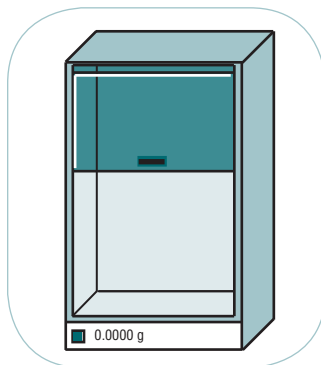
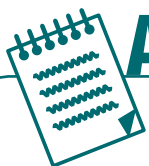


Figura 6 – Balança analítica de precisão



Atividade 5

Exercício de Fixação

Discorra sobre as etapas realizadas durante uma análise gravimétrica.

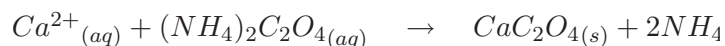
Considerando que você tenha aprendido todas as etapas de uma análise gravimétrica, vamos neste momento resolver um exemplo enfocando os procedimentos discutidos anteriormente.

Exemplo 1

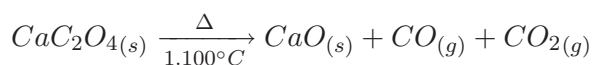
O cálcio em uma amostra de 0,20 g de calcário foi precipitado com o oxalato de amônio em meio amoniacal. Por calcinação do precipitado obtido a 1.100 °C, obteve-se um resíduo que pesou 0,0920 g. Calcule o teor de óxido de cálcio na amostra analisada.

Solução

- a)** Inicialmente, vamos mostrar a reação química para a formação do precipitado de oxalato de cálcio (CaC_2O_4).



- b)** Em seguida, será mostrada a etapa de calcinação do oxalato de cálcio (CaC_2O_4) que, sob aquecimento, sofre decomposição, formando a $1.100^\circ C$ o óxido de cálcio (CaO) com liberação de monóxido de carbono (CO) e gás carbônico (CO_2), conforme a representação a seguir:



$$\%CaO = \frac{m}{M} \times 100$$

Onde: m = massa do resíduo

M = massa da amostra

$$\%CaO = \frac{0,0920}{0,20} \times 100 = \frac{9,20}{0,20}$$

$$\%CaO = 46$$



Atividade 6

Exercício de Fixação

0,50 g de uma amostra de carbonato de cálcio forneceu, após tratamento adequado, um precipitado que, ao ser calcinado forneceu um resíduo de óxido de cálcio igual a 0,3002 g. Calcule o teor de cálcio e óxido de cálcio na amostra analisada.

Resumo

Nesta aula, foram discutidos os princípios envolvendo a gravimetria, técnica analítica clássica. Dentre estes, vimos os processos gravimétricos, as vantagens e desvantagens da técnica, os tipos de contaminação e as operações unitárias que envolvem uma análise gravimétrica.

Autoavaliação

1

Uma amostra de minério de manganês pesando $1,52\text{ g}$ produziu, após tratamento adequado, $0,126\text{ g}$ de Mn_3O_4 . Calcule a % de Mn e de Mn_2O_3 na amostra.

2

25 mL de uma solução de cloreto de magnésio forneceu um precipitado de fosfato de amônio e magnésio que, após calcinação, forneceu um resíduo de pirofosfato de magnésio ($Mg_2P_2O_7$) cujo peso era $0,5628\text{ g}$. Calcule o teor de óxido de magnésio.

3

Uma amostra de $1,0\text{ g}$ de sulfato ferroso amoniacal hexahidratado forneceu depois de tratamento adequado um resíduo de óxido férrico que pesou $0,2140\text{ g}$. Qual a porcentagem de água na amostra?

4

Uma amostra de bauxita pesando $0,2995\text{ g}$, após tratamento adequado, teve o alumínio totalmente precipitado por 8-hidroxiquinoleína na forma de $Al(C_9H_6ON)_3$. O precipitado depois de separado por filtração e secado pesou $2,6525\text{ g}$. Calcule a porcentagem do Al_2O_3 na amostra.

5

$5,0\text{ g}$ de aço, por tratamento adequado, deram um precipitado de dimetilglioxima de níquel $(C_4H_7N_2O_2)_2Ni$ que, separado por filtração, lavado e secado, pesou $0,369\text{ g}$. Qual a porcentagem de níquel no aço analisado?

Referências

- BACCAN, N. et al. **Química analítica quantitativa elementar**. São Paulo: Edgard Blucher, 1995.
- HARRIS, Daniel C. **Análise química quantitativa**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC editora, 2001.
- MENDHAM, M. et al. **Vogel: análise química quantitativa**. Rio de Janeiro: LTC editora, 2002.
- OHLWEILER, O. A. **Química Analítica Quantitativa**. Rio de Janeiro: LTC editora, 1974. v 2.
- PINHEIRO, J. A. **Química analítica quantitativa**. Fortaleza: Editora da UFC, 1984.
- SKOOG, Douglas A. et al. **Fundamentos de química analítica**. São Paulo: Thomson Learning, 2006.

[illegible]

Unidade 5 – Técnicas clássicas de análise – Parte II

Volumetria de neutralização

Aula

7






Apresentação da unidade

A unidade 4, constituída pela aula 6 (Gravimetria), permitiu que você aprendesse os principais conceitos envolvendo a gravimetria, uma técnica clássica de análise, utilizada comumente no dia-a-dia de um laboratório de Química. A Unidade 5 complementará as técnicas clássicas de análises e está dividida em 4 aulas, que serão trabalhadas em quatro semanas, envolvendo os diferentes tipos de volumetrias: neutralização (aula 7 – Volumetria: ácido-base), precipitação (aula 8 – Volumetria de precipitação), complexação (aula 9 – Volumetria de complexação) e óxido-redução (aula 10 – Volumetria óxido-redução).

Apresentação

Nesta aula, serão discutidos os princípios básicos da volumetria de neutralização, uma técnica clássica de análise muito utilizada nos laboratórios. É importante que você faça uma revisão das aulas 10 (Preparação de soluções aquosas diluídas em unidades químicas de concentração) e 12 (Titulação ácido-base), da disciplina Medidas e Transformações Químicas, e da disciplina Diversidade Química do Ambiente, antes de iniciar esta aula. Para complementá-la, você realizará um experimento aplicando a volumetria de neutralização na determinação do ácido acético no vinagre.

Objetivos

- 
- 1 Diferenciar padrões primários dos secundários.
 - 2 Identificar os diferentes tipos de reações de neutralização.
 - 3 Interpretar uma curva de titulação.
 - 4 Determinar a concentração das espécies de interesse em uma titulação.
 - 5 Aplicar a volumetria de neutralização na determinação do ácido acético no vinagre.

Generalidades

A análise volumétrica é o termo mais comumente empregado para uma análise química quantitativa que se baseia na determinação do volume de uma solução de concentração conhecida com exatidão (solução padrão ou solução padronizada); é necessária para reagir quantitativamente com uma solução, cuja concentração não é conhecida. Atualmente, a expressão análise titrimétrica vem sendo utilizada por alguns autores, uma vez que expressa de forma mais adequada o processo de titulação, enquanto o termo análise volumétrica poderia ser confundido com a medição de volumes, como no caso de gases. No entanto, nesta aula, utilizaremos o termo “análise volumétrica”, por ser um termo mais comum.

Solução padrão ou padronizada indica que a concentração de um soluto é conhecida com grande confiabilidade.

Na análise volumétrica, o reagente de concentração conhecida é denominado **titulante**, e a substância que está sendo dosada, **titulado**. Nesse procedimento, a solução padronizada é normalmente adicionada por uma bureta, e a operação de adição da solução padronizada, até que se complete a reação, é chamada de **titulação**. O volume exato em que isso ocorre é chamado **ponto de equivalência ou ponto final teórico ou estequiométrico**. O término da titulação é detectado por meio de alguma modificação, tal como mudança de coloração e formação de precipitado, produzida pela própria solução padronizada, ou mais comumente, pela adição de um reagente auxiliar conhecido como indicador, o qual provocará uma mudança visual evidente no líquido que está sendo titulado, caracterizando dessa forma, **o ponto final da titulação**. Em uma titulação ideal, o ponto final visível deve coincidir com o ponto final estequiométrico ou teórico. Na prática, porém, ocorrem diferenças muito pequenas, chamadas de erro de titulação e que podem ser minimizadas a partir da escolha de um indicador apropriado.

Para que a análise volumétrica seja efetivamente utilizada, são necessários alguns requisitos que estão citados a seguir:

- a)** a reação deve ser simples e pode ser expressa por meio de uma equação química;
- b)** a substância a ser determinada deve reagir completamente com o reagente em proporções estequiométricas ou equivalentes;
- c)** a reação deve ser relativamente rápida;

- 

Quais os requisitos necessários para a realização de uma análise volumétrica?

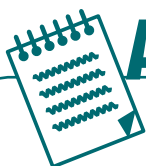
[illegible]

Classificação das reações em análise volumétrica

As reações empregadas em análise volumétrica podem ser agrupadas em quatro classes principais: reações de neutralização, precipitação, formação de complexo e oxidação-redução. Tais reações caracterizam os diferentes tipos de volumetria, já citados na Unidade 4 desta disciplina.

Padrões primários e secundários

É importante salientar que, na análise volumétrica, alguns produtos químicos são freqüentemente usados em determinadas concentrações como soluções de referência e são conhecidos como padrões primários ou secundários. As seguintes substâncias, que podem ser obtidas com alto grau de pureza, são adequadas ao preparo de soluções padrões: carbonato de sódio, hidrogenoftalato de potássio, tetraborato de sódio, hidrogeniodato de potássio, oxalato de sódio, nitrato de prata, cloreto de sódio, cloreto de potássio, iodo, bromato de potássio, iodato de potássio, dicromato de potássio, nitrato de chumbo e óxido de arsênio.



Atividade 2

Pesquisa

Pesquise nas referências as fórmulas químicas dos padrões citados anteriormente.

Quando o reagente não está disponível em pureza suficiente, como ocorre com a maior parte dos hidróxidos básicos, alguns ácidos inorgânicos e várias substâncias deliquêscientes, prepara-se inicialmente uma solução com a concentração desejada e, em seguida, realiza-se uma padronização, titulando-se com uma solução de uma substância pura de concentração conhecida. Emprega-se esse método indireto nas soluções de ácidos, hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, hidróxido de bário, permanganato de potássio, amônia, tiocianato de potássio ou de amônia e tiosulfato de sódio.

Um padrão primário é uma substância suficientemente pura, que pode ser utilizada para preparar uma solução padrão por pesagem direta e diluição até um determinado volume da

solução. Diz-se que a solução correspondente é uma solução padrão primária. Para que uma substância seja considerada padrão primário, é preciso apresentar as seguintes características:

- a)** ser de máxima pureza ($99,98\% \pm 0,02$);
- b)** ser estável à temperatura e pressão ambientes;
- c)** não ser higroscópica nem eflorescente;
- d)** ser de fácil obtenção;
- e)** ser facilmente solúvel;
- f)** ser pesada facilmente (com aproximação ao 0,1 mg);
- g)** possuir massa molar relativamente elevada;
- h)** a reação com a solução padrão deve ser estequiométrica e praticamente instantânea.

Por sua vez, um padrão secundário é um composto que pode ser usado nas padronizações e cujo teor de substância ativa foi determinado por comparação contra um padrão primário. Portanto, uma solução padrão secundária é aquela em que a concentração do soluto não foi determinada por pesagem do composto dissolvido, mas pela titulação de um volume da solução com um volume conhecido de uma solução padrão primário. Isso é conhecido como método indireto.



Atividade 3

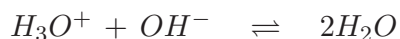
Exercício de Fixação

Cite as principais características de um padrão primário.

Você já aprendeu os conceitos básicos que envolvem uma análise volumétrica ou titrimétrica. Agora, vamos especificar as características principais de uma volumetria de neutralização.

Volumetria de neutralização

A volumetria de neutralização ou volumetria ácido-base é um método de análise baseado na reação entre os íons H_3O^+ e OH^- , cuja extensão é governada pelo produto iônico da água, conforme já visto nas disciplinas Métodos e Transformações Químicas e Diversidade Química do Ambiente.



$$K_w = [H_3O^+][OH^-]$$









Neste momento, você pode pensar que a reação entre quantidades equivalentes de um ácido e de uma base resultaria sempre em uma solução neutra. Esse fato é verdadeiro para titulações envolvendo ácidos fortes e bases fortes, porém, em função dos fenômenos de hidrólise que acompanham as reações entre ácidos fortes e bases fracas ou ácidos fracos e bases fortes, o pH , no ponto de equivalência, será ácido ou alcalino. Além disso, a detecção do ponto final pode se tornar difícil devido a efeitos tamponantes, gerados no próprio meio, que podem prejudicar a ação dos indicadores. Esse assunto pode ser revisado nas aulas 2 (Hidrólise) e 3 (Solução tampão) na Unidade 1 desta disciplina.

Nesse tipo de volumetria, os padrões primários mais comumente utilizados são o carbonato de sódio, tetraborato de sódio, hidrogenoftalato de potássio e hidrogenoiodato de potássio e, após a preparação das soluções que serão utilizadas no procedimento analítico, é necessário que as mesmas sejam padronizadas com as concentrações expressas geralmente em concentração molar ou molaridade (mol/L).

O hidrogenoftalato de potássio ou biftalato de potássio é um sólido branco ou incolor e iônico de fórmula química $KHC_8H_4O_4$ ou $C_8H_5KO_4$ muito utilizado como padrão primário na volumetria de neutralização.

Já foi comentado que na análise volumétrica pode ser utilizado um indicador, ou seja, uma substância utilizada para mostrar o término de uma titulação. Especificamente na volumetria de neutralização são utilizados os indicadores ácidos-bases já mostrados na aula 12 da disciplina Medidas e Transformações Químicas. Esses indicadores mudam de cor de acordo com a concentração de íons hidrogênio na solução. A característica principal deles é que a mudança da cor observada em meio ácido para a cor observada em meio básico não ocorre abruptamente, mas dentro de um pequeno intervalo de pH (normalmente cerca de duas unidades de pH , denominado faixa de viragem do indicador). Na Tabela 1 a seguir, são mostrados os principais indicadores ácidos-bases utilizados na volumetria de neutralização.

Tabela 1 - Principais indicadores ácidos-bases

Faixa de pH para a variação de cor	
	0 2 4 6 8 10 12 14
Violeta de metila	Amarelo  Violeta
Azul de timol	Vermelho  Amarelo Amarelo  Azul
Alaranjado de metila	Vermelho  Amarelo
Vermelho de metila	Vermelho  Amarelo
Azul de bromotimol	Amarelo  Azul
Fenolftaleína	Incolor  Rosa
Amarelo de alizarina R	Amarelo  Vermelho



Atividade 4

Pesquisa

Tomando por base as referências, pesquise outros tipos de indicadores utilizados na volumetria de neutralização com as suas respectivas faixas de pH .

[illegible]



Aparelhagem comum utilizada na análise volumétrica

Na Figura 1 a seguir, você pode visualizar um sistema típico para realizar uma titulação em um laboratório, a partir da utilização de vidrarias simples como *erlenmeyer*, pipeta, bureta, suporte universal etc.

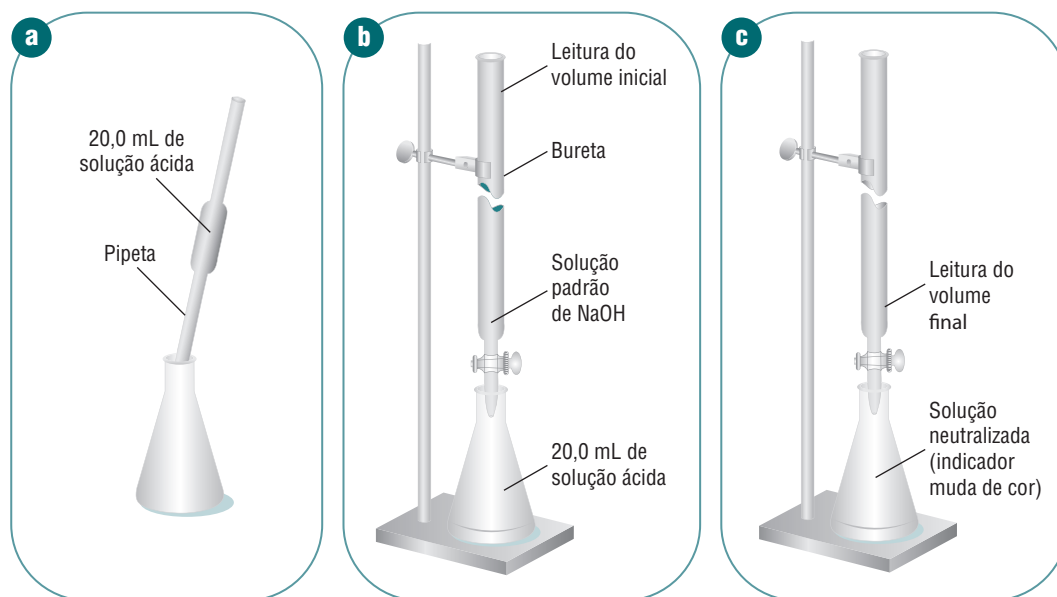


Figura 1 – Sistema utilizado em uma titulação

Neste momento, iremos apresentar os diferentes tipos de titulações envolvendo os ácidos e bases fortes e fracos e mostrar o comportamento das curvas de titulação.

Titulação de ácidos fortes com bases fortes

De um modo geral, sempre que se titula um ácido forte com uma base forte, a solução resultante, no ponto de equivalência, é neutra, pois o ânion do ácido e o cátion da base não sofrem hidrólise. Em qualquer ponto da titulação, as concentrações dos íons H_3O^+ e OH^- são iguais e, portanto, o pH da solução é determinado pelo produto iônico da água e pelo excesso de ácido ou base presente. Considerando esse tipo de titulação, podemos citar uma envolvendo um ácido forte, como ácido clorídrico (HCl), e uma base forte, como o hidróxido de sódio ($NaOH$). Uma representação de uma curva de titulação, ou seja, um gráfico do pH versus volume da base adicionada envolvendo um ácido forte e uma base forte pode ser visualizada na Figura 2. Nela você pode perceber que no ponto de equivalência o pH é igual a 7. Nesse caso, as concentrações de H_3O^+ e OH^- são iguais a 10^{-7} mol/L , uma vez que prevalece o produto iônico da água, considerando uma temperatura de $25^\circ C$. A equação química está representada a seguir:



A figura representada a seguir caracteriza uma titulação na qual o reagente titulante é a solução de hidróxido de sódio ($NaOH$), e o titulado é uma solução de ácido clorídrico (HCl). A construção dessa curva pode ser realizada, considerando quatro regiões bem definidas.

- 1)** Cálculo do pH da solução inicial de concentração conhecida, sendo nesse caso uma solução de HCl .
- 2)** Cálculo do pH à medida que a solução de $NaOH$ é adicionada à solução de HCl antes do ponto de equivalência, caracterizando uma região ácida.
- 3)** pH determinado no ponto de equivalência indicando, nesse momento, que as concentrações dos íons hidrônios e hidroxilas são iguais e, nesse caso, o potencial hidrogeniônico é igual a 7.
- 4)** pH depois do ponto de equivalência, caracterizando uma região alcalina.

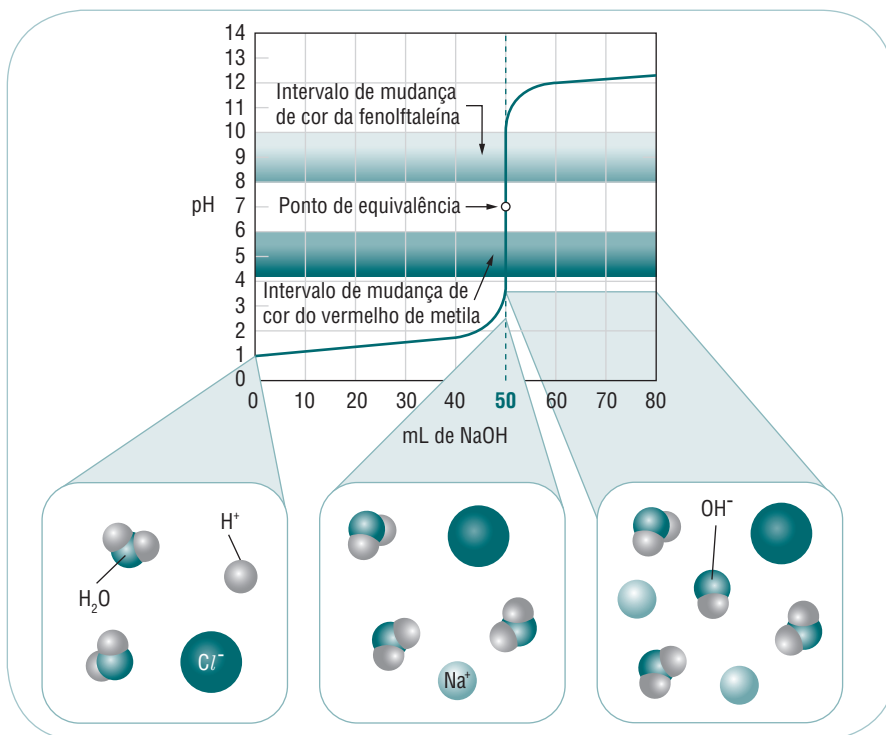
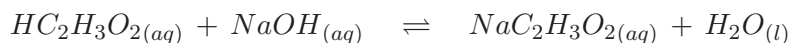


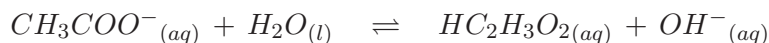
Figura 2 – Representação de uma curva de titulação envolvendo um ácido forte (HCl) e uma base forte $NaOH$.

Titulação de ácidos fracos com bases fortes

A titulação envolvendo ácidos fracos com bases fortes, pelo conhecimento dos fenômenos da hidrólise já visto na aula 2 (Hidrólise) desta disciplina, mostra que a solução é alcalina no ponto de equivalência. Considere, por exemplo, a neutralização do ácido acético pelo hidróxido de sódio, conforme visualizado a seguir.



Conforme já visto na aula 2, o íon acetato se hidrolisa de acordo com a equação:



A reação de neutralização do ácido acético é levemente reversível devido à hidrólise do íon acetato. No ponto de equivalência, a concentração do íon hidroxila (OH^-) será superior ao do íon hidrônio (H_3O^+) e, como consequência, o pH será superior a 7, caracterizando um pH alcalino no ponto de equivalência, conforme mostrado na figura 3. Além disso, é mostrado

o intervalo de mudança de coloração para dois tipos de indicadores: o vermelho de metila e a fenolftaleína.

A Figura 3 caracteriza uma titulação na qual o reagente titulante é a solução de hidróxido de sódio ($NaOH$), e o titulado é uma solução de ácido acético ($HC_2H_3O_2$). A construção dessa curva pode ser realizada, considerando quatro regiões bem definidas.

- 1)** O pH da solução inicial de concentração conhecida, nesse caso, o ácido acético, antes da adição da base, é determinado a partir do valor da constante de ionização ácida (K_a) do ácido fraco e de sua concentração.
- 2)** O pH , antes do ponto de equivalência, poderá ser determinado, considerando a formação de uma solução tampão, uma vez que é formado o acetato de sódio com a presença do ácido acético não consumido.
- 3)** No ponto de equivalência, a solução contém apenas acetato de sódio, com CH_3CO_2H e $NaOH$ tendo sido consumidos. O pH é controlado pelo íon acetato, a base conjugada do ácido acético.

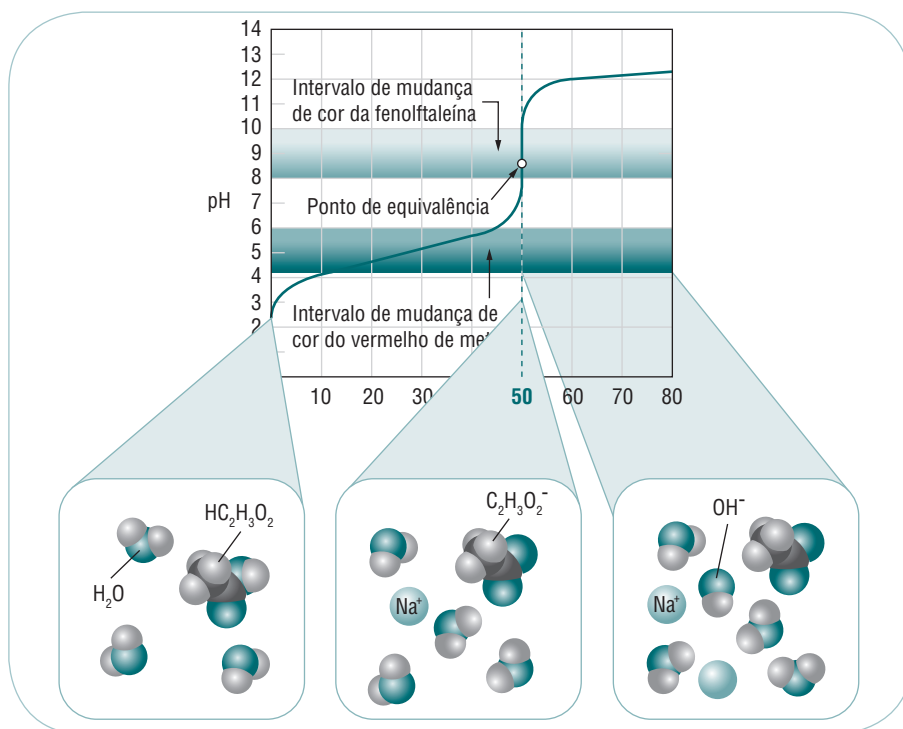
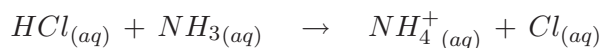


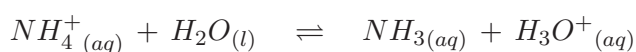
Figura 3 – Representação de uma curva de titulação de um ácido fraco ($HC_2H_3O_2$) e uma base forte ($NaOH$).

Titulação de ácidos fortes com bases fracas

Nessa titulação, a solução é ácida no ponto de equivalência devido à hidrólise do sal, resultante da neutralização. Considere, nesse exemplo, uma reação envolvendo o ácido clorídrico (HCl) e a amônia (NH_3). A reação de neutralização é mostrada a seguir.



Nesse caso, o íon amônio (NH_4^+) sofre hidrólise da seguinte maneira:



A reação de neutralização é reversível e, sendo o hidróxido de amônio uma base fraca, sua ionização é muito pequena, resultando como consequência no ponto de equivalência, uma maior concentração do íon hidrogênio em relação à hidroxila e, dessa forma, o pH apresenta um valor menor que 7, caracterizando uma solução ácida. A Figura 4 representa a titulação de uma base fraca – NH_3 (titulado) por um ácido forte – HCl (titulante). Nessa curva, o potencial hidrogeniônico é menor que sete no ponto de equivalência, e o comportamento do gráfico é diferente quando comparado às demais curvas de titulação apresentadas, uma vez que o reagente titulante é o ácido e não a base.

A construção dessa curva pode ser realizada, considerando as regiões definidas a seguir:

- 1)** o pH da solução inicial de concentração conhecida, nesse caso, a amônia aquosa, antes da adição do ácido é determinado considerando-se a constante de basicidade (k_b) e a concentração da base;
- 2)** o pH antes do ponto de equivalência poderá ser determinado, considerando a formação de uma solução tampão, uma vez que é formado o cloreto de amônio com a presença de NH_3 não consumido;
- 3)** no ponto de equivalência, a solução contém apenas cloreto de amônio, com HCl e NH_3 tendo sido consumidos. O pH é controlado pelo íon amônio, e o meio apresentará um pH ácido devido o fenômeno de hidrólise.

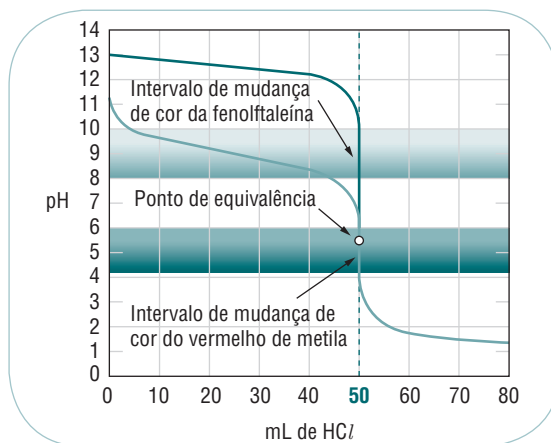
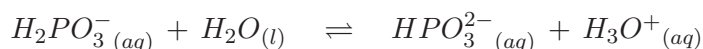
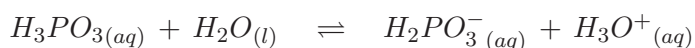


Figura 4 – Representação de uma curva de titulação de um ácido forte (HCl) e uma base fraca (NH_3).

Titulação de ácidos polipróticos

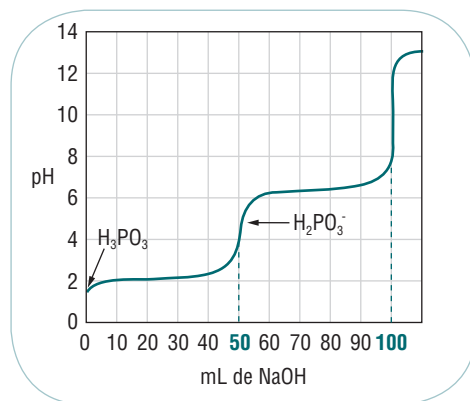
Você deve ter percebido que as reações apresentadas até aqui utilizaram um ácido monoprótico ($H\dot{A}$), como o ácido clorídrico (HCl) e o ácido acético ($HC_2H_3O_2$). Nesse momento, iremos incluir os ácidos inorgânicos ou orgânicos que apresentam mais de um hidrogênio ionizável. Como exemplo, podemos citar o ácido sulfúrico, considerado um ácido forte e os ácidos oxálicos, tartárico, cítrico, ftálico, maléico e carbônico, que são ácidos fracos. Na figura 5 é mostrada uma curva de titulação entre um ácido fraco – como é o caso do ácido fosforoso (H_3PO_3), que apresenta dois hidrogênios ionizáveis – e uma base forte ($NaOH$). O comportamento dos ácidos polipróticos está na dependência das grandezas relativas das várias constantes de ionização dos ácidos. Assim, se a diferença entre a primeira e a segunda constante de ionização de um diácido é maior que 104 (por exemplo, $K_{a1}/K_{a2} > 10^4$), é possível efetuar separadamente sua titulação. É o que pode ser observado com o ácido fosforoso.

A ionização do ácido fosforoso está demonstrada a seguir:



A primeira subida significativa de pH ocorre depois da adição de 50 mL de hidróxido de sódio, indicando que o primeiro próton do ácido foi titulado. Quando o segundo próton do ácido fosforoso é titulado, o pH aumenta significativamente outra vez.

Figura 5 – Representação de uma curva de titulação de um ácido poliprótico (H_3PO_3) e uma base forte ($NaOH$).



Os conceitos básicos que envolvem a volumetria de neutralização foram discutidos anteriormente. Agora, vamos fazer um exercício aplicativo que leva em consideração uma reação de neutralização.

Aplicação da volumetria de neutralização

Um exemplo de uma aplicação da volumetria de neutralização, a partir da titulação de uma solução de hidróxido de sódio com uma solução de ácido clorídrico, será demonstrado a seguir.

Exemplo 1

Na titulação de uma solução de hidróxido de sódio, gastaram-se 8 mL de uma solução 0,1 mol/L de HCl para a completa neutralização de 10 mL da solução alcalina. Qual a concentração da solução de hidróxido de sódio em gramas por litro?

Para a realização desses cálculos envolvendo titulação, é imprescindível que você utilize a equação química devidamente balanceada, caso contrário o resultado apresentará erros.

A seguir será apresentada a equação química:



A equação balanceada indica que um mol de $NaOH$ reage com um mol de HCl . A partir das informações, é possível calcular a massa de HCl utilizada para que ocorra a completa neutralização do $NaOH$.

Como já foi visto na disciplina de Medidas e Transformações Químicas, a concentração molar – mol/L – é uma forma bastante usual de expressar a quantidade de um soluto em função do volume de uma solução.

$$M = \frac{m_{(g)}}{M_{M(g/mol)} \times V_{(L)}}$$

Pela equação mostrada anteriormente, é possível calcular a massa de HCl a partir das informações da concentração e volume utilizado na titulação, conforme mostrado a seguir:

$$m = M \times M_M \times V_{(L)}$$

$$m = 1\text{mol/L} \times 36,5\text{g/mol} \times 0,008\text{L}$$

$$m = 0,292\text{g}$$

Considerando que 1 mol de NaOH está para um mol de HCl e que a massa molar do NaOH é 40 g/mol e do HCl é $36,5\text{ g/mol}$, é possível calcular o quanto de NaOH é necessário para reagir com $0,292\text{ g}$ de HCl calculado pela equação anterior. Assim, encontramos uma massa de $0,32\text{ g}$ de NaOH . Como foram utilizados 10 mL da solução de NaOH na titulação, a concentração do em g/L de NaOH é igual a 32 g/L .



Atividade 5

Exercício de Fixação

Usando a estequiometria e cálculo de concentrações, assunto já abordado na disciplina Medidas e Transformações Químicas, demonstre os cálculos realizados no último parágrafo do exemplo 1.



Experimento 1

Determinação do ácido acético no vinagre

O termo vinagre deriva do termo francês *vinaigre*, que quer dizer “vinho azedo”. O vinagre é um contaminante indesejável na fabricação de vinhos, entretanto, é um composto bastante utilizado no preparo de alimentos.

O ácido acético é um ácido fraco, tendo um K_a de $1,8 \times 10^{-5}$. Ele é usado amplamente em química industrial na forma de ácido acético glacial (densidade = $1,053 \text{ g/cm}^3$ e $99,8\% \text{ m/m}$) ou em soluções de diferentes concentrações. Na indústria alimentícia, é consumido como vinagre, que é uma solução diluída do ácido acético glacial ($3,5$ a $8\% \text{ m/v}$).

Procedimento experimental

Para realizar o experimento no laboratório, é imprescindível que você não se esqueça de utilizar os EPI's (Equipamentos de Proteção Individual), como jaleco, luvas e óculos de proteção. É importante seguir todos os cuidados necessários aos manuseios de reagentes, vidrarias e materiais existentes no laboratório, conforme conteúdo da disciplina Medidas e Transformações Químicas.

Nesse experimento você irá preparar uma solução de hidróxido de sódio $0,1 \text{ mol/L}$, padronizá-la, utilizando o hidrogenoftalato de potássio ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$) como padrão primário e determinar a concentração de ácido acético no vinagre. Portanto, faça uma revisão da disciplina Medidas e Transformações Químicas, nas aulas sobre preparação de solução e padronização.

Os equipamentos, materiais e reagentes que serão utilizados na realização do experimento estão relacionados nas Tabelas 2, 3 e 4, respectivamente.

Tabela 2 - Materiais

Material	Capacidade (mL)	Quantidade
Balão volumétrico	100	01
Balão volumétrico	250	01
Bastão de vidro	-	01
Becher de polietileno	100	03
Bureta	25	01
Erlenmeyer	250	03
Espátula	-	01
Funil	-	01
Garra para bureta	-	01
Pipeta volumétrica	10	02
Pisseta com água destilada	500 mL	01
Suporte Universal	-	01

Tabela 3 - Reagentes

Reagentes	Capacidade	Quantidade
Vinagre	100 mL	01
Hidrogenoftalato de potássio $KHC_8H_4O_4$	-	200 g
Hidróxido de sódio – $NaOH$ 0,1 mol / L	250 mL	-

Tabela 4 - Equipamentos

Equipamentos	Capacidade	Quantidade
Balança	-	01

Agora, você irá realizar as etapas a seguir para determinar a concentração do ácido acético no vinagre.

- 1) Conforme já visto na disciplina Medidas e Transformações Químicas, prepare uma solução 0,1 mol/L de $NaOH$ e faça a sua padronização.
- 2) Em seguida, pipete 10 mL do vinagre comercial para um balão volumétrico de 100 mL, completando o volume com água destilada. Não esqueça de homogeneizar.
- 3) Na sequência, tome uma alíquota de 10 mL da solução de vinagre preparada, fazendo uso de uma pipeta, e transfira para um *erlenmeyer*. Adicione aproximadamente 20 mL de água e duas a três gotas de fenolftaleína a 1%. Titule, em seguida, com a solução de $NaOH$ 0,1 mol/L, previamente preparada e padronizada, até obter uma coloração levemente rosa, que não desaparece quando você agita a solução. Anote o volume gasto do $NaOH$ e repita o procedimento. Em seguida, calcule o teor de ácido acético no vinagre comercial em g/L.

[illegible]

Nesta aula, foi possível você conhecer a classificação das técnicas volumétricas clássicas e, mais especificamente, aprender o princípio da volumetria de neutralização. Além disso, verificou o comportamento das curvas de titulação em função da força dos ácidos e bases. No experimento, você aplicou a volumetria de neutralização na determinação do teor de ácido acético no vinagre, um procedimento bastante simples que ainda hoje é muito utilizado na indústria alimentícia.

Autoavaliação

1

Quais os requisitos necessários para realizar uma análise volumétrica?

2

Cite cinco substâncias consideradas padrões primários.

3

Por que na titulação entre um ácido forte e uma base forte o ponto de equivalência apresenta um pH neutro?

4

Uma amostra de 25 mL de uma água de caldeira necessita de 10 mL de solução 0,1 mol/L de HNO_3 para a sua completa neutralização. Determine a alcalinidade da amostra, expressando o resultado em gramas por litro de $NaOH$.

5

Dissolve-se 1,04 g de carbonato de sódio – Na_2CO_3 – em água destilada e coloca-se em um *erlenmeyer*. O ácido sulfúrico que se deseja titular é gotejado através da bureta, gastando-se 23,6 mL desse ácido para a neutralização, tendo como indicador o heliantina. Qual a concentração molar da solução de H_2SO_4 ?

Referências

BACCAN, N. et al. **Química analítica quantitativa elementar**. São Paulo: Edgard Blucher, 1995.

BROWN, T.L. et al. **Química: a ciência central**. São Paulo: Editora Pearson, 2007.

HARRIS, Daniel C. **Análise química quantitativa**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC editora, 2001.

KOTZ, J. C.; TREICHEL JÚNIOR, P. **Química Geral e reações químicas**. 5. ed. São Paulo: Editora Thomson, 2005. v.2.

MENDHAM, M. et al. **Vogel: análise química quantitativa**. Rio de Janeiro: LTC editora, 2002.

PINHEIRO, J. A. **Química analítica quantitativa**. Fortaleza: Editora da UFC, 1984.

SKOOG, Douglas A. et al. **Fundamentos de química analítica**. São Paulo: Thomson Learning, 2006.

This image shows a single sheet of white paper with horizontal blue ruling lines. The lines are evenly spaced and run across the width of the page. There are no margins, text, or other markings on the paper.

This image shows a single sheet of white paper with horizontal blue ruling lines. The lines are evenly spaced and run across the width of the page. There are no margins, text, or other markings on the paper.

Unidade 5 - Técnicas Clássicas de Análise - Parte II

Volumetria de precipitação

Aula

8



Apresentação

Nesta aula, serão discutidos os princípios básicos da volumetria de precipitação, que compõe uma das técnicas clássicas de análises. É importante que você faça uma revisão das aulas 1 (Precipitação e solubilidade) e 6 (Gravimetria) desta disciplina antes de iniciar o conteúdo. Para finalizar, você realizará um experimento aplicando a volumetria de precipitação na determinação de cloreto em água utilizando o método de Mohr.

Objetivos

1

Aprender os princípios básicos da volumetria de precipitação.

2

Conhecer os métodos utilizados na volumetria de precipitação.

3

Determinar a concentração das espécies de interesse em uma titulação.

4

Aplicar a volumetria de precipitação em um experimento no laboratório.



Generalidades

O método volumétrico clássico que se baseia na formação de um composto pouco solúvel é chamado de volumetria de precipitação e é usado principalmente na análise dos haletos e de alguns íons metálicos. Para que esse método possa ser utilizado, é preciso que a reação se processe em tempo relativamente curto e que o composto formado seja suficientemente insolúvel.

Os haletos ou halogenetos (nome derivado do grego *halos* - sal) são compostos químicos que contêm átomos dos elementos do grupo VII halogênios – flúor (*F*), cloro (*Cl*), bromo (*Br*), iodo (*I*) e astato (*At*) em estado de oxidação -1 .

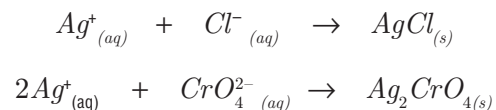
Volumetria de precipitação

Dentre os métodos pertencentes à volumetria de precipitação, os mais importantes são os que empregam solução padrão de nitrato de prata ($AgNO_3$) e são chamados de métodos **argentimétricos**. Eles são amplamente usados na determinação de haletos e de alguns íons metálicos e podem ser classificados da seguinte forma:

- a) método de Mohr** – baseia-se na formação de um composto sólido colorido;
- b) método de Volhard** – baseia-se na formação de um complexo solúvel;
- c) método de Fajans** – baseia-se na adsorção de um indicador sobre a superfície de um composto sólido.

Método de Mohr

O princípio de método de Mohr baseia-se na determinação de haletos em meio ácido usando o procedimento de titulação, na qual o titulante é uma solução padrão de nitrato de prata ($AgNO_3$) e uma solução de cromato de potássio (K_2CrO_4) como indicador. No ponto final, quando a precipitação do haleto for completa, o primeiro excesso de íons Ag^+ reagirá com o indicador, ocasionando a precipitação do cromato de prata de coloração vermelha e consequentemente mostrando o término da reação. Esse método é um caso de **precipitação fracionada**, em que os dois sais são escassamente solúveis, ou seja, o cloreto de prata ($K_{ps} = 1,2 \times 10^{-10}$) e o cromato de prata ($K_{ps} = 1,7 \times 10^{-12}$). O $AgCl$ é o sal menos solúvel e precipita primeiro, e a precipitação do cromato de prata ocorre posteriormente. Considere as reações a seguir:



Precipitação fracionada é o processo de separação de compostos pouco solúveis devido aos diferentes produtos de solubilidade (K_{ps}).

A Figura 1 demonstra uma curva de titulação de precipitação, na qual uma solução contendo o íon iodeto é titulada por uma solução de nitrato de prata.

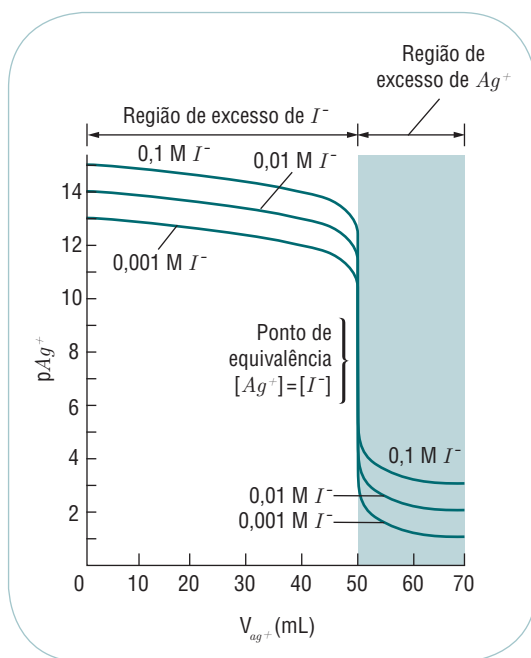


Figura 1 – Curva de titulação do iodeto pela adição do íon prata.

Fonte: Harris (2001).



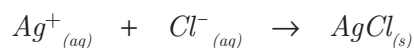
Atividade 1

Exercício de Fixação

Em que se baseia o método de Mohr?

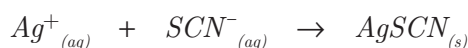
Método de Volhard

É um método indireto utilizado na determinação de íons que precipitam com a prata, como, por exemplo: Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- . Considerando a análise de cloreto, pode-se observar inicialmente a formação de um precipitado branco de cloreto de prata ($AgCl$) a partir da adição de uma solução-padrão de $AgNO_3$, conforme reação mostrada a seguir:

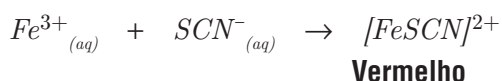


Nesse caso, o $AgCl$ formado deve ser removido da solução antes da titulação com o tiocianato ou, por outro lado, para diminuir os erros causados por esse procedimento, uma alternativa é adicionar uma pequena quantidade de nitrobenzeno à solução contendo o $AgCl$ precipitado e agitar. Essa substância é um líquido orgânico insolúvel em água e formará uma película sobre as partículas de $AgCl$ impedindo-as de reagirem com o tiocianato.

Na sequência, o excesso de Ag^+ é titulado com uma solução padrão de tiocianato de potássio ($KSCN$) na presença de Fe^{3+} que pode ser adicionado na forma de cloreto férrico ($FeCl_3$). A reação permitirá a formação de um precipitado de tiocianato de prata, de acordo com a equação:



Para que o final da reação seja visualizado, quando todo o Ag^+ tiver sido consumido, o íon tiocianato (SCN^-) reagirá com o Fe^{3+} para formar um complexo de cor vermelho, indicando o ponto final da reação.



Para o caso da titulação dos íons I^- e Br^- , que formam compostos mais insolúveis do que o $AgCl$, não é necessário que o precipitado seja removido da solução antes da titulação com o tiocianato. Além disso, é importante considerar que, no caso do I^- , o indicador não pode ser colocado até que todo o iodeto esteja precipitado, pois este seria oxidado pelo $Fe(III)$.

O método de Volhard pode ser utilizado para determinação direta de prata com tiocianato.



Atividade 2

Exercício de Fixação

Em que se baseia o método de Volhard?

Método de Fajans

Nesse método, é utilizado um indicador de **adsorção**. Nesse caso, é necessário considerar a carga elétrica do precipitado. Considerando uma titulação para formação de $AgCl$, é observado que quando o Ag^+ é adicionado ao Cl^- , haverá excesso de íons Cl^- em solução antes do ponto de equivalência. Assim, alguns Cl^- são adsorvidos seletivamente na superfície do $AgCl$, conferindo uma carga negativa à superfície do cristal. Por outro lado, após o ponto de equivalência, o excesso observado é do íon Ag^+ na solução e assim a adsorção de cátions Ag^+ na superfície do $AgCl$ cria cargas positivas sobre o precipitado. A mudança abrupta da carga negativa para a carga positiva ocorre no ponto de equivalência.

Como pode ser detectado o fim da reação? Para isso, podem ser utilizados os indicadores de adsorção, normalmente corantes aniônicos, os quais são atraídos para as partículas carregadas positivamente e produzidas imediatamente após o ponto de equivalência. A adsorção do corante carregado negativamente na superfície do precipitado carregado positivamente muda a cor do corante, indicando assim o ponto final da titulação. Um dos corantes mais utilizados na determinação de Cl^- pelo método de Fajans é a diclorofluoresceína. Esse corante possui uma cor amarelo-esverdeada em solução, mas torna-se rosa quando é adsorvido no $AgCl$. O corante eosina é útil na titulação de Br^- , I^- e SCN^- . Ele fornece uma visualização mais acentuada do ponto final do que a diclorofluoresceína e é mais sensível, ou seja, pouco haleto é necessário durante a titulação. No entanto, não pode ser utilizado para o $AgCl$ porque a forma aniônica da eosina é mais fortemente ligada ao $AgCl$ do que ao íon Cl^- . A Figura 2 mostra a estrutura química dos dois indicadores citados anteriormente.

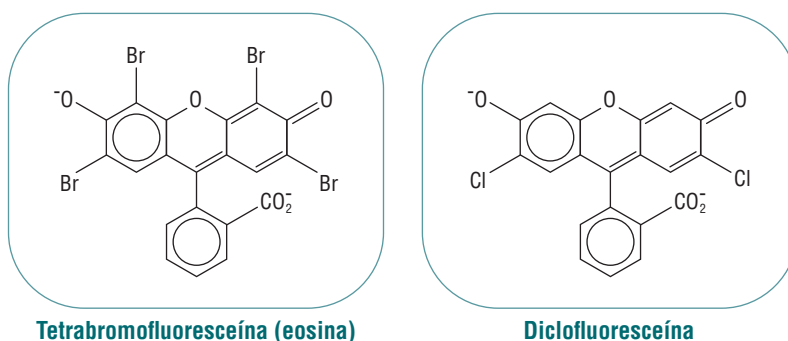


Figura 2 – Alguns corantes utilizados no método de Fajans

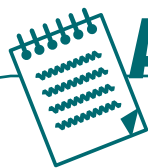
Fonte: Harris (2001).

É importante informar que em todas as titulações argentimétricas, mas especialmente com indicadores de adsorção, deve-se evitar luz forte (como a luz do dia pela janela), uma vez que esta causa a decomposição dos sais de prata e os indicadores de adsorção são especialmente sensíveis a ela.



Adsorção

Ocorre quando uma substância fica ligada à superfície de outra substância.



Atividade 3

Exercício de Fixação

O que são indicadores de adsorção?

Considerando os métodos de Volhard e Fajans, você pode visualizar algumas aplicações na Tabela 1.

Tabela 1 – Aplicações de titulações de precipitação

Espécies analisadas	Notas
Método de Volhard	
Br^- , I^- , SCN^- , AsO_4^{3-}	Não é necessário a remoção do precipitado.
Cl^- , PO_4^{3-} , CN^- , $C_2O_4^{2-}$, CO_3^{2-} , S^{2-} , CrO_4^{2-}	Requer a remoção do precipitado.
BH_4^-	Titulação de retorno do Ag^+ após deixar reagir com BH_4^- : $BH_4^- + 8Ag^+ + 8OH^- \rightarrow 8Ag(s) + H_2BO_3^- + 5H_2O$
K^+	O K^+ é primeiramente precipitado com um excesso conhecido de $(C_6H_5)_4B^-$. O $(C_6H_5)_4B^-$ restante é precipitado com um excesso conhecido de Ag^+ . O Ag^+ que não reagiu é então titulado com SCN^- .
Método de Fajans	
Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- , $Fe(CN)_6^{4-}$	Titulação com Ag^+ . Detecção com corantes tais como fluoresceína, diclorofluoresceína, eosina, azul de bromofenol.
F^-	Titulação com $Th(NO_3)_4$. O ponto final é detectado com vermelho de alizarina S.
Zn^{2+}	Titulação com $K_4Fe(CN)_6$ para produzir $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$. Detectado do ponto final com difenilamina.
SO_4^{2-}	Titulação com $Ba(OH)_2$ em metanol aquoso a 50% _{v/v} usando vermelho de anizarina S como indicador.
Hg_2^{2+}	Titulação com $NaCl$ para produzir Hg_2Cl_2 . O ponto final é detectado com azul de bromofenol.
PO_4^{3-} , $C_2O_4^{2-}$, O_4^{2-}	Titulação com $Pb(CH_3COO)_2$ para dar $Pb_3(PO_4)_2$ ou PbC_2O_4 . O ponto final é detectado com dibromofluoresceína (PO_4^{3-}) ou fluoresceína ($C_2O_4^{2-}$).

Fonte: Harris (2001).



Atividade 4

Pesquisa

Pesquise na *Internet* sobre a vida e obra de Mohr, Volhard e Fajans.

Aplicação da volumetria de precipitação

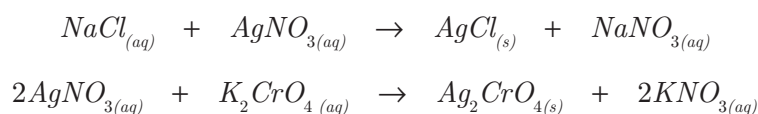
Exemplo 1

Na determinação da salinidade (medida de cloreto), 50 mL de uma amostra de água de **caldeira** necessitaram de 30 mL de uma solução 0,2 mol/L de $AgNO_3$. Calcular a concentração de cloreto na forma de cloreto de sódio na amostra, expressando o resultado em mg por litro.

Solução

Para a realização desses cálculos é imprescindível que você utilize a equação química devidamente balanceada, caso contrário o resultado apresentará erros.

A seguir será apresentada a equação química:



A equação balanceada indica que um mol de $NaCl$ reage com um mol de $AgNO_3$. A partir das informações disponíveis, é possível calcular a massa de $AgNO_3$ utilizada para que ocorra a completa precipitação do $AgCl$.

Como já visto na aula 10 (Preparação de soluções aquosas diluídas em unidades químicas de concentração) da disciplina Medidas e Transformações Químicas, a concentração molar – mol/L – é uma forma bastante usual de expressar a quantidade de um soluto em função do volume de uma solução.

$$M = \frac{m_{(g)}}{MM_{(g/mol)} \times V_{(L)}}$$



Caldeira

Caldeira é um recipiente metálico cuja função é, entre muitas, a produção de vapor através do aquecimento da água. Em geral, são empregadas para alimentar máquinas térmicas, autoclaves para esterilização de materiais diversos, cozimento de alimentos através do vapor ou calefação ambiental.

Pela equação mostrada anteriormente, é possível calcular a massa de $AgNO_3$ a partir das informações da concentração e volume utilizado na titulação, conforme mostrado a seguir:

$$m = M \times MM \times V_{(L)}$$
$$m = 0,2 \text{ mol/L} \times 169,8 \text{ g/mol} \times 0,03 \text{ L}$$
$$m = 1,02 \text{ g}$$

Considerando que 1 mol de $AgNO_3$ está para 1 mol de $NaCl$ e que a massa molar do $AgNO_3$ é 169,88 g/mol e do $NaCl$ é 58,44 g/mol, é possível calcular o quanto de $NaCl$ é necessário para reagir com 1,02 g de $AgNO_3$ calculado pela equação anterior. Assim, encontramos uma massa de 0,35 g de $NaCl$. Como foram utilizados 50 mL da amostra de água de caldeira, a concentração do $NaCl$ em mg/L é igual a 7×10^3 mg/L.



Atividade 5

Exercício de Fixação

Agora, determine a concentração em mg/L do íon cloreto (Cl^-).

A partir desse momento, você realizará um experimento no laboratório que permitirá um melhor aprendizado em relação à volumetria de precipitação e mais especificamente ao método de Mohr. É necessário, portanto, que você tenha realmente entendido o conteúdo antes de realizar o procedimento experimental.

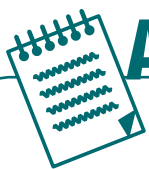
Experimento

Determinação de cloreto em amostra de água para consumo utilizando o método de Mohr

Para realizar o experimento no laboratório, é imprescindível que você não se esqueça de utilizar os EPIs (Equipamentos de Proteção Individual), como jaleco, luvas e óculos de proteção. É importante seguir todos os cuidados necessários aos manuseios de reagentes, vidrarias e materiais existentes no laboratório, conforme conteúdo estudado na disciplina Medidas e Transformações Químicas.

Procedimento experimental

Neste experimento você irá preparar uma solução de nitrato de prata $0,1 \text{ mol/L}$, padronizá-la utilizando o cloreto de sódio (NaCl) como padrão primário, padronizar a solução de AgNO_3 e, em seguida, determinar a salinidade de uma amostra de água potável e comparar com a **Portaria Nº 518 de 25 de março de 2004 do Ministério da Saúde** para verificar se a água está apropriada para consumo humano em relação a esse parâmetro. Faça uma revisão na disciplina Medidas e Transformações Químicas, especialmente as aulas sobre preparação de solução padronização.



Atividade 6

Pesquisa

Pesquise no *site* da Vigilância Sanitária, <www.anvisa.gov.br>, a Portaria Nº 518 do Ministério da saúde de 25 de março de 2004.

Os equipamentos, materiais e reagentes que serão utilizados na realização do experimento estão relacionados nas Tabelas 2, 3 e 4, respectivamente.

Tabela 2 – Materiais

Material	Capacidade (mL)	Quantidade
Balão volumétrico	100	01
Balão volumétrico	250	01
Bastão de vidro	-	01
Becher de polietileno	100	03
Bureta	25	01
Erlenmyer	125	03
Erlenmyer	250	03
Espátula	-	01
Funil	-	01
Garra para bureta	-	01
Pipeta volumétrica	10	02
Pisseta com água destilada	500 mL	01
Suporte Universal	-	01

Tabela 3 – Reagentes

Reagentes	Capacidade	Quantidade
Água de consumo	100 mL	01
Cloreto de sódio	-	-
Cromato de potássio	100 mL	-
Nitrato de prata	100 mL	-

Tabela 4 – Equipamentos

Equipamentos	Capacidade	Quantidade
Balança analítica	-	01
Estufa de secagem	-	01

Procedimento experimental

a) Preparação das soluções de nitrato de prata ($AgNO_3$), cloreto de sódio ($NaCl$) 0,1 mol/L e cromato de potássio (K_2CrO_4) 5%.

- Inicialmente, prepare 100 mL de $AgNO_3$ 0,1 mol/L usando água destilada e armazene essa solução em um frasco escuro para evitar a redução dos íons Ag^+ . Essa solução deve ser padronizada.
- Prepare 50 mL de solução de $NaCl$ 0,1 mol/L usando o sal previamente dessecado a $105^\circ C$. Essa solução é um padrão primário e, portanto, o $NaCl$ deve ser cuidadosamente pesado.
- Prepare 100 mL de uma solução de cromato de potássio 5%, que é utilizado como indicador no método de Mohr.

b) Padronização da solução de nitrato de prata ($AgNO_3$) 0,1 mol/L

- Retire com uma pipeta de transferência uma alíquota de 5,0 mL da solução de $NaCl$ e transfira para um erlenmeyer acrescentando 0,25 mL do indicador K_2CrO_4 a 5%.
- Adicione gota a gota com o auxílio de uma bureta a solução de $AgNO_3$ até observar uma leve coloração castanha que não desaparece após agitação.
- Repita todo o procedimento e anote o volume gasto. Para obtenção do resultado final, utilize a média das concentrações. Expresse a concentração da solução de $AgNO_3$ em mol/L e rotule o recipiente contendo essa solução. As reações que ocorrem durante o processo de titulação podem ser representadas pelas reações já apresentadas anteriormente no método de Mohr.

Observação – Antes de analisar a amostra de água para consumo, é necessário fazer análise de um branco. Nesse caso, utilize a água destilada e determine a concentração de Cl^- com a solução de nitrato de prata previamente padronizada. Após esse procedimento, determine o teor de cloreto na água para consumo utilizando o método de Mohr e verifique se esta é caracterizada como água potável por meio da Portaria Nº 518 de 25 de março de 2004 do Ministério da Saúde em relação à salinidade. Não esqueça de subtrair o valor do teor de Cl^- proveniente da água destilada. Agora, vamos analisar a amostra de água.



ppm

ppm (partes por milhão)
é uma expressão de
concentração que se refere
a microgramas (10^{-6} g)
de soluto por grama de
solução.

- Meça exatamente $100,0 \text{ mL}$ de água proveniente da rede de abastecimento. Transfira para um erlenmeyer e adicione 1 mL de K_2CrO_4 a 5%.
- Titule com a solução de nitrato de prata que você padronizou até que se observe uma coloração castanha que não desaparece por agitação.
- Realize o procedimento em triplicata.
- Calcule o teor de cloreto expressando o resultado em *ppm* (partes por milhão) e em $\text{g}/100 \text{ mL}$.

Observação – De acordo com a OMS (Organização Mundial da Saúde), a água potável deve conter até 250 ppm de cloreto ($1 \text{ ppm} = 1 \text{ mg/L}$ ou 10^{-6} g/mL).



Resumo

Nesta aula, foi possível você aprender os requisitos necessários para realizar uma volumetria de precipitação e conhecer os métodos argentimétricos mais utilizados, denominados de: método de Mohr, Volhard e Fajans, como também o princípio de cada um deles. No experimento, você aplicou a volumetria de precipitação na determinação de cloreto em uma amostra de água para consumo.

Autoavaliação

1

Quais os requisitos principais para uma volumetria de precipitação?

2

Cite as principais aplicações envolvendo os métodos de Volhard e Fajans.

3

11,85 mL de uma solução de cloreto de cálcio exigem 7,56 mL de $AgNO_3$ 0,1 mol/L para a sua completa precipitação. Qual a concentração da solução de cloreto de cálcio em gramas por litro?

4

100 mL de água corrente necessitaram de 8,54 mL de uma solução 0,01 mol/L de $AgNO_3$ para a completa precipitação do íon Cl^- nela contido. Qual a concentração de Cl^- na água analisada em mg/L?

5

Que volume de solução 0,2 mol/L de tiocianato de potássio é necessário para precipitar a prata contida em 0,4623 g de nitrato de prata?

6

252 mg de uma amostra de $NaCl$ necessitaram de 42,4 mL de uma solução 0,1 mol/L de $AgNO_3$ para a precipitação completa do íon cloreto (Cl^-) sob a forma de $AgCl$, usando-se K_2CrO_4 como indicador. Calcule a porcentagem de $NaCl$ na amostra analisada.

Referências

BACCAN, N. et al. **Química analítica quantitativa elementar**. São Paulo: Edgard Blucher, 1995.

HARRIS, Daniel C. **Análise química quantitativa**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC editora, 2001.

MENDHAM, M. et al. **Vogel: análise química quantitativa**. Rio de Janeiro: LTC editora, 2002.

PINHEIRO, J. A. **Química analítica quantitativa**. Fortaleza: Editora da UFC, 1984.

SKOOG, Douglas A. et al. **Fundamentos de química analítica**. São Paulo: Thomson Learning, 2006.

This image shows a single sheet of white paper with horizontal blue ruling lines. The lines are evenly spaced and run across the width of the page. There are no margins, text, or other markings on the paper.

Unidade 5 - Técnicas Clássicas de Análise - Parte II

Volumetria de complexação

Aula

9



Apresentação

A capacidade que certos compostos, denominados de ligantes, têm de capturar o metal de uma solução, pela formação de um composto de coordenação estável, faz com que eles sejam aplicados em Química Analítica para a determinação quantitativa de metais, através, por exemplo, de uma titulação complexométrica. Essa técnica é bastante utilizada e o ligante mais comum é o ácido etilenodiaminotetraacético (EDTA).

Nesta aula, vamos realizar experimentos de titulação complexométrica, que utilizarão o EDTA, o qual forma compostos estáveis com a maioria dos metais. Vamos, também, quantificar cobre em uma solução e determinar a dureza da água de sua cidade.

Objetivos

- 1 Conhecer a estrutura e as propriedades do EDTA.
- 2 Aprender sobre a influência do pH nas titulações complexométricas usando o EDTA e ter noções sobre curvas de titulação.
- 3 Saber determinar metais em águas através da titulação complexométrica.
- 4 Quantificar a dureza da água de sua cidade.



Generalidades

Você já deve saber que muitos cátions formam complexos em solução com uma variedade de substâncias que possuem um ou mais pares de elétrons desemparelhados, provenientes, por exemplo, de átomos de *N*, *O*, ou *S* na molécula, os quais são capazes de se coordenar ao íon metal. O íon metal age como um ácido de Lewis, aceitando o par de elétrons, e a substância age como uma base de Lewis, doando par de elétrons. Essas substâncias são chamadas de **ligante**.



Quelatos

O nome quelato provém da palavra grega *chele*, que significa garra ou pinça, referindo-se à forma pela qual os íons metálicos são “aprimonados” no composto.

Veja que o ligante pode ser monodentado, ligando-se ao íon metal através de um único átomo doador, ou pode ser bidentado, tridentado, tetradentado etc., sendo chamados de **quelatos**.

Você deve estar se perguntando onde fica a Química Analítica nesse assunto. Então, podemos dizer que muitas análises quantitativas e qualitativas estão associadas à possibilidade de formação de complexos. Entre elas, citamos:

- i. a extração de metais com solventes, que geralmente envolve a formação de complexos do íon metal com ligantes, tais como ditizona e 8-hidroxiquinoleína;
- ii. a determinação gravimétrica, tendo como exemplo o uso da dimetilglioxima para determinar o níquel pela formação de um complexo entre eles;
- iii. a análise quantitativa, usando-se a espectroscopia de absorção molecular, em alguns casos, também envolve a formação de complexos. Como exemplo, temos a aula 15 – Aplicação da espectroscopia de absorção molecular na determinação de ferro em águas –, na qual um complexo de ferro é formado com a 1,10-fenantrolina;
- iv. a titulação complexométrica é outra técnica de determinação quantitativa de metais através da formação de complexos (iremos falar especificamente sobre essa técnica mais adiante).

Lembrete – Para entender melhor quelatos e complexos, você pode revisar a aula 7 (História e nomenclatura dos compostos de coordenação) da disciplina Diversidade Química do Ambiente.

Quelatos com EDTA

Existem muitos reagentes orgânicos ou ligantes formadores de quelatos que são complexos ou compostos de coordenação. A formação de quelatos ocorre quando dois ou mais grupos funcionais de uma mesma molécula se coordenam ao íon metal. A molécula orgânica é o agente quelante e o complexo formado é chamado de quelato. Alguns grupos funcionais comuns são: COOH , SO_2H , NH , CO , NH_2 , NR_2 e NO_2 . Os átomos de nitrogênio e oxigênio, nesses grupos, podem atuar como coordenadores ou doadores de pares eletrônicos ao íon metal.

É importante você saber que os quelantes bidentados são os mais comuns. No entanto, existem quelantes polidentados que são bem importantes para a Química Analítica, entre eles estão os ácidos aminopolicarboxílicos, os quais formam complexos bem definidos que podem ser usados em titulação. Exemplos desses ácidos são o ácido 1,2-diaminoetanotetraacético ou ácido etilenodiaminotetraacético (EDTA) e o ácido trans-1,2-diaminocicloexano – N, N, N', N' , - tetra-acético (DCTA), denominados de *complexons*.

O EDTA forma complexos do tipo 1:1, que são muito estáveis e solúveis em água com a maioria dos íons metálicos, inclusive com os metais alcalinos. Ele é um reagente analítico muito usado, devido, em parte, ao seu preço relativamente baixo e por formar complexos estáveis com a maioria dos elementos da tabela periódica. Esse ligante é potencialmente hexadentado e a sua estrutura mais estável está mostrada na Figura 1 a seguir.

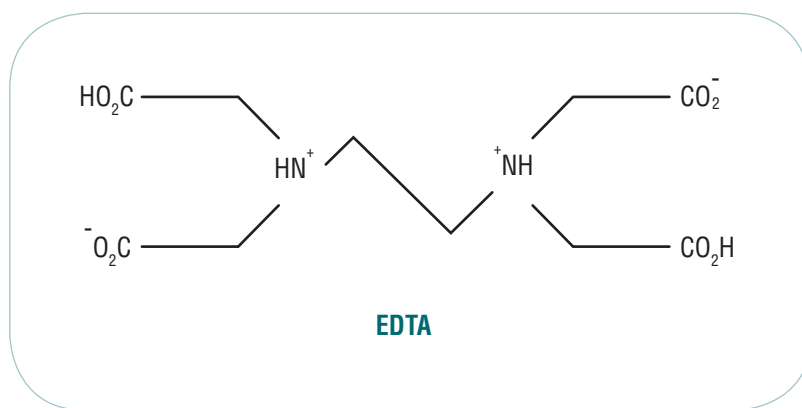


Figura 1 – Estrutura mais estável do EDTA

Fonte: Harris (2001)

O EDTA possui dois grupos carboxilas fortemente ácidos e dois fracamente ácidos. Ele pode se coordenar através dos dois átomos de nitrogênios e os átomos de oxigênios dos quatros grupos carboxilas. Os nitrogênios do grupo amino são mais básicos e, por isso, são protonados mais fortemente do que os grupos carboxilatos. Quando esses grupos se ligam ao metal, perdem seus prótons. A Figura 2 apresenta o complexo de cobalto com o EDTA que possui, no total, seis átomos doadores (4 oxigênios e 2 nitrogênios) na molécula de EDTA.

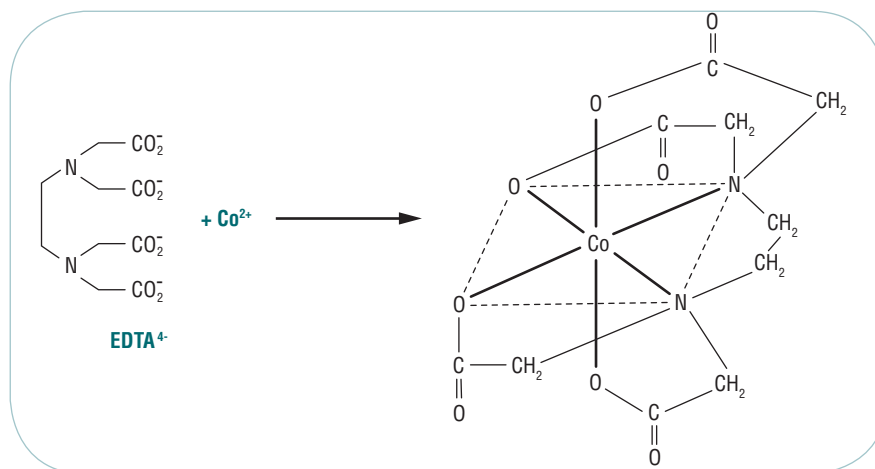


Figura 2 – Formação do complexo hexadentado de cobalto com o EDTA

Fonte: Ohlweiler (1976).

Os complexos com EDTA têm estruturas semelhantes a essa apresentada na Figura 2 para o cobalto, no entanto, o que varia é a carga do íon metálico. Nessa figura, o EDTA exibe o máximo poder de quelação como um ligante hexadentado, mas, em alguns complexos, ele pode ter menos de seis átomos coordenados ao metal.

O EDTA é um sólido cristalino branco, com ponto de fusão igual a 240°C . A 22°C , sua solubilidade em água é de 2 g / L . O sal dissódico desidratado de EDTA, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (massa molar = $372,24\text{ g / mol}$), é o mais usado para preparação de soluções de EDTA. A sua solubilidade em H_2O é alta, podendo-se dissolver 108 g / L a 22°C .

O EDTA é o mais usado em titulações complexométricas, sendo representado por H_4Y , caracterizado como um ácido tetraprótico. O ligante desprotonado, $\text{Ca}^{2+}\text{Y}^{4-}$, forma complexos com os íons metálicos, sendo os prótons do H_4Y deslocados pelo íon metal após a complexação.

O EDTA pode ser representado como possuindo 4 valores de constantes ácidas de equilíbrio, K_a , correspondendo às seguintes etapas de ionização dos 4 prótons:



Constante de formação

Considere a formação do quelato de Ca^{2+} com EDTA. Este pode ser representado pela reação [1] a seguir:



onde a constante de formação é:

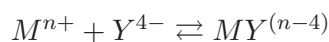
$$K_f = \frac{[CaY^{2-}]}{[Ca^{2+}][Y^{4-}]}$$



Atividade 1

Exercício de Fixação

Expresse a constante de formação para a reação:



Efeito do pH

Algo importante que você deve saber é que o pH pode alterar o equilíbrio da reação com EDTA, como, por exemplo, a reação 1, que pode ser afetada com a variação do pH . Quando a $[H^+]$ é aumentada, o equilíbrio é deslocado para a esquerda, devido à competição do ânion quelante (Y^{4-}) pelo íon hidrogênio. É importante ressaltar que um pequeno K_f requer um maior pH para que o EDTA seja desprotonado. No entanto, quando K_f é alto, pode se trabalhar com pequenos valores de pH , pois o íon metálico desloca facilmente o íon hidrogênio do EDTA.

Os experimentos que realizaremos nesta aula envolvem os íons Ni^{2+} , Cu^{2+} e Ca^{2+} . O pH mínimo para titular esses íons é: $pH < 4$ para Ni^{2+} e Cu^{2+} ; e $pH \approx 8$ para o íon Ca^{2+} .



Atividade 2

Exercício de Fixação

Use a figura a seguir para dizer qual o pH ideal para se formar um quelato de um íon metálico com o Y^{4-} .

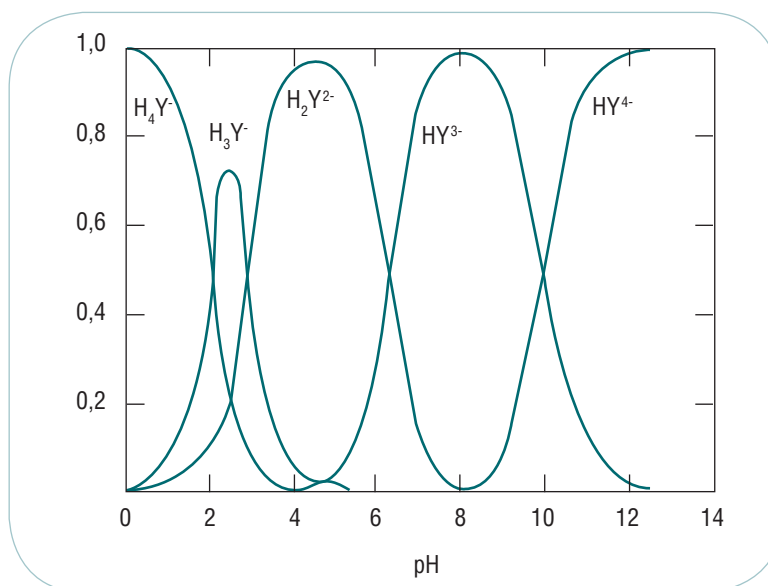


Figura 3 – Fração da espécie EDTA em função do pH

Fonte: Christian (1994).



Curvas de titulação com EDTA

A titulação complexométrica inicia-se pela adição do agente quelante EDTA à amostra ou à solução de análise.

A Figura 4 mostra a curva de titulação do EDTA com o Ca^{2+} , onde acontece a reação 1, mostrada anteriormente, em dois diferentes valores de pH (7 e 10).

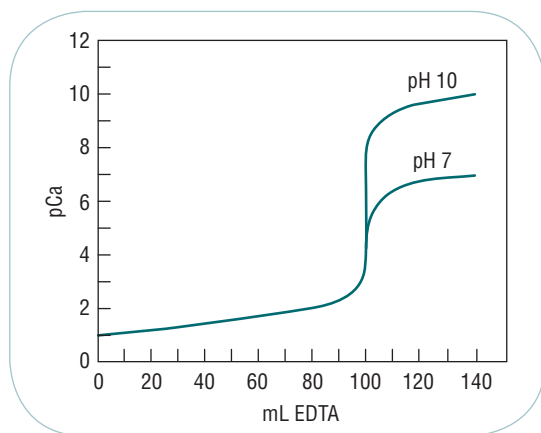


Figura 4 – Curva de titulação do EDTA com o Ca^{2+} , em dois diferentes valores de pH (7 e 10).

Fonte: Christian (1994).

Antes do ponto de equivalência, é observado um baixo valor da $[\text{Ca}^{2+}]$, indicando que o complexo está se formando lentamente. Quanto mais estável o quelato, maior vai ser a subida da curva, o que é observado no $\text{pH}=10$. No $\text{pH}=7$, menos quelato é formado em relação ao $\text{pH}=10$, pois, como já discutimos, o equilíbrio da reação 1 é deslocado para a esquerda com a diminuição do pH . Nós podemos observar também nessa figura que o pH torna-se menos distinto se o pH é baixo.

Indicador de titulação complexométrica

Calmagita, murexida, alaranjado de xilenol e negro de eriocromo *T* são indicadores que podem ser usados em titulação complexométrica. O negro de eriocromo *T* é um indicador mais usado, sendo formado por 3 prótons ionizáveis, representado por H_3In . A Figura 5 apresenta o H_2In^- . Para a titulação com Mg^{2+} , por exemplo, uma pequena quantidade desse indicador é usada na solução da amostra, formando um complexo vermelho com uma certa quantidade do Mg^{2+} . A cor do indicador sem complexar é azul.

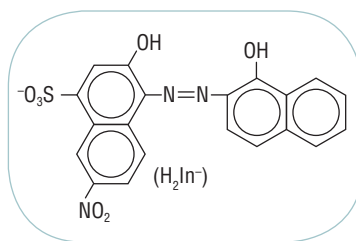


Figura 5 – Indicador negro de eriocromo *T* na forma H_2In^-

É importante ressaltar que o complexo metal-indicador deve ser menos estável do que o do metal-EDTA para haver o deslocamento do metal pelo EDTA. Portanto, quando todo o Mg^{2+} livre é titulado, o EDTA desloca o indicador do magnésio, causando a mudança de cor do vermelho para o azul, através da seguinte reação:



Vermelho sem cor sem cor azul

Outro indicador, freqüentemente usado nas titulações com EDTA, é a murexida (apresentado na Figura 5), que é um sal de amônio do ácido purpúrico. Foi o primeiro indicador de íon metálico a ser empregado na titulação com EDTA. Suas soluções apresentam cor vermelho-violeta em $pH \leq 9$ (estando na forma H_4In^-), sendo violeta em pH de 9 a 11 (estando na forma H_3In^{2-}) e azul em $pH > 11$ (estando na forma H_2In^{3-}). Os complexos de murexida com *Cu*, *Co*, *Ca* e lantanídeos são estáveis para aplicações analíticas.



Atividade 3

Consulte as referências recomendadas no final desta aula e relacione as diferentes técnicas de titulação com EDTA.

This image shows a blank sheet of white paper with horizontal blue ruling lines. The lines are evenly spaced and run across the width of the page. There are no margins, text, or other markings on the paper.



Experimentos

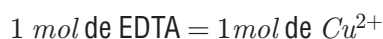
Complexometria com EDTA

Complexometria com EDTA envolve a determinação de cátions ou íons metálicos através de sua complexação com EDTA. Essa técnica trata das titulações de complexação do EDTA com o íon metálico.

A maioria das titulações com EDTA apresenta sucesso em concentrações do íon metálico em torno de $0,25 \text{ mmol}$ num volume de 50 a 150 mL de solução. Se a concentração do íon metálico for elevada, pode haver dificuldades na identificação do ponto final, portanto, deve-se nesse caso fazer diluições para facilitar a visualização.

É recomendável a utilização de um agitador magnético para que haja uma agitação contínua da solução que está sendo titulada, propiciando uma melhor visualização do ponto final da titulação. Frequentemente, é aconselhável aquecer a solução até 40°C para se observar com mais nitidez o ponto final.

Iremos dividir essa prática em duas partes. Na primeira, iremos determinar os íons metálicos de cobre. Para esse caso, têm-se a seguinte proporção estequiométrica:



Nesta aula, a dureza da água também será determinada na segunda parte desse experimento em função do CaCO_3 presente. Nesse caso, tem-se que 1 mol de EDTA está para 1 mol de

$CaCO_3$. Os indicadores a serem usados nesses experimentos serão a murexida e o negro de eriocromo *T*; os materiais e reagentes a serem utilizados estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Reagentes e materiais em geral a serem utilizados nos experimentos.

Materiais em geral	Quantidade (unidade)
Erlenmeyer de 250 mL;	3 ou 4
Béquer de 100 e 250 mL	dois de cada
Balão volumétrico de 500, 250, 100, e 50 mL;	1 de cada
Pipeta de 10 e 5 mL;	duas ou três de cada
Bureta de 50 ou 100 mL	1
Espátulas de metal	2
Estufa	1
Agitador magnético	1
Reagentes	Quantidade
$Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$	$\approx 2,0 \text{ g}$
HCl concentrado	$\approx 6 \text{ mL}$
$CaCO_3$	1 g
murexida e o negro de eriocromo <i>T</i>	(alguns cristais)
Sal de cobre	100 g

Dando início à prática, iremos primeiramente **preparar e padronizar as soluções de EDTA**.

Solução de EDTA

- Vamos preparar a solução de EDTA usando o sal dissódico desidratado, $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$, que deve ser seco na estufa entre $130 - 150^\circ C$ por duas horas. Depois coloque esse sal para esfriar no dessecador.
- Dissolva com água destilada 1,86 g do $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$ em um béquer e transfira para um balão de 500 mL. Afira o balão e homogeneíze por inversão.

Exemplo 1

Qual a concentração de EDTA quando se prepara 500 mL de uma solução de $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$, utilizando 1,86 g desse sal?

$$1 \text{ mol de } Na_2H_2Y \cdot 2H_2O \text{ — } 1 \text{ mol de EDTA}$$

$$\frac{1,86}{372,24} \text{ mol de } Na_2H_2Y \cdot 2H_2O \text{ — } x \text{ mol de EDTA}$$

$$\text{Concentração molar de EDTA} = \frac{0,005}{0,5} = 0,01 \text{ mol/L}$$

Solução de HCl diluído (0,25 mol/L)

- Usando uma pipeta graduada e uma pêra, meça 5,2 mL de HCl concentrado em uma capela.
- Transfira para um balão volumétrico de 250 mL, que já contenha cerca de 100 mL de água destilada.
- Espere até que o balão esfrie e depois o afira com água destilada.
- Homogeneíze por inversão.

HCl concentrado possui vapor tóxico e seu contato com a pele provoca queimaduras. Devido a isso, você deve trabalhar sempre na capela e com o vidro abaixado até a altura de sua cintura.

Solução de carbonato de cálcio (CaCO_3) 0,1 mol/L

- Seque o CaCO_3 e dissolva 1g desse reagente em ± 40 mL da solução de HCl diluído, preparada anteriormente.
- Transfira para um balão de 100 mL e complete o volume usando a solução de HCl diluído.

Solução padrão de CaCO_3 0,01 mol/L

- Meça um volume, usando uma pipeta, de 5 mL da solução de CaCO_3 0,1 mol/L.
- Transfira para um balão de 50 mL e afira o balão usando água destilada.

Padronização

Utilizaremos a solução padrão de CaCO_3 0,01 mol/L, que atua como um padrão primário, para padronizar a solução de EDTA, usando as vidrarias e o agitador magnético. Para tanto, siga o procedimento apresentado na Figura 7.

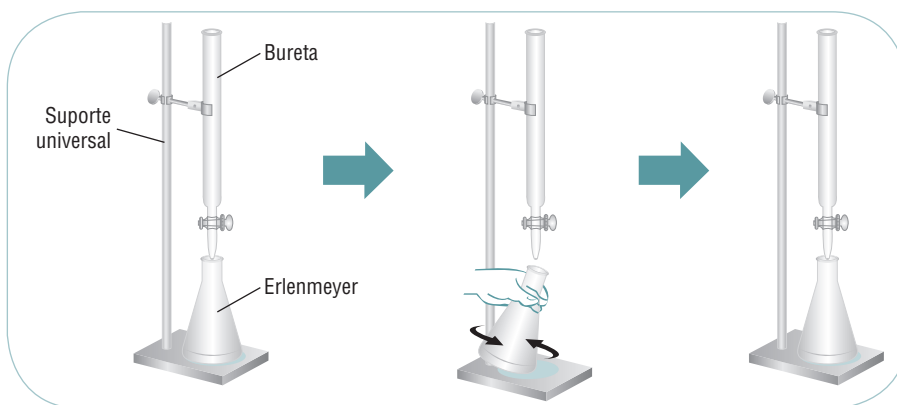


Figura 7 – Esquema mostrando alguns dos materiais necessários para uma titulação

Usando uma pipeta, colete 10 mL da solução padrão de CaCO_3 0,01 mol/L e transfira para um *erlenmeyer* de 250 mL; adicione a essa solução a amônia concentrada até que o pH fique alcalino. Utilize um medidor de pH (um **pHmetro**) para checar a pH. Adicione, também, a essa solução, 3 mL de solução tampão de pH = 10,0 e, em seguida, coloque alguns cristais do indicador negro de eriocromo T.



pHmetro

Se não houver um pHmetro, pode ser utilizado papel de pH.

A adição da amônia deve ser feita na capela, pois o vapor dela é prejudicial à saúde.

- Adicione o EDTA à bureta até a marca do zero. Elimine todas as bolhas que estiverem na bureta para evitar erro na medida dos volumes.
- Comece a titular a solução no *erlenmeyer* com o EDTA até que haja a mudança de cor da solução de vermelho para azul. Anote o volume gasto de EDTA.
- Repita todo o procedimento e anote o volume gasto de EDTA.
- Faça os cálculos para obter a concentração real do EDTA usando um valor médio dos volumes gastos.

Exemplo 2

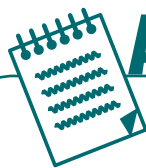
Qual a concentração molar do EDTA quando se titula essa substância com 10 mL de CaCO_3 0,01M, sabendo-se que foram gastos 10 mL de solução de EDTA nessa titulação?

1 mol de CaCO_3 — 1 mol de EDTA

$$M_{\text{CaCO}_3} \times V_{\text{CaCO}_3} = M_{\text{EDTA}} \times V_{\text{EDTA}}$$

$$0,01 \times 10^{-2} = M_{\text{EDTA}} \times 10^{-2}$$

$$M_{\text{EDTA}} = 0,01 \text{ mol/L}$$



Atividade 4

Pesquisa

Estude a aula 12 (Titulação ácido-base) da disciplina Medidas e Transformações Químicas e as referências indicadas no final dessa aula para definir um padrão primário e secundário.

Vamos realizar a seguir o procedimento para a determinação do cobre através da titulação complexométrica.



1ª Parte – Determinação complexométrica de cobre

Você irá usar como amostra, a ser analisada nessa titulação, uma solução de cobre, previamente preparada pelo **tutor**.

Tutor

A solução de cobre deve ter concentração de aproximadamente 0,05 M. Pode-se usar qualquer sal de cobre para preparar essa solução.

Solução no Erlenmeyer

- Use um *erlenmeyer* de 250 mL.
- Meça, usando uma pipeta, 5,0 mL da solução de cobre previamente preparada e transfira para o *erlenmeyer*.
- Acrescente, gota a gota, a solução tampão com $pH = 10$ até que a coloração fique completamente azul, e que exista uma total solubilização do precipitado recém formado.
- Dilua a solução no *erlenmeyer* acrescentando entre 50 e 100 mL de água destilada.
- Se a solução apresentar um aspecto leitoso, adicione mais solução tampão com $pH = 10$.
- Adicione alguns cristais do indicador murexida.

Titulação com EDTA

- Preencha a bureta com a solução de EDTA $0,01 \text{ mol/L}$, previamente padronizada.
- Titule a solução no *erlenmeyer* com essa solução de EDTA até que haja a mudança de cor da solução de amarelo (ou verde) para violeta.
- Repita todo o procedimento e use a média dos volumes para expressar a concentração da solução de cobre em concentração molar e *ppm*.

2ª Parte – Determinação da dureza da água

A dureza da água refere-se à concentração total de íons alcalinos terrosos na água. Tendo em vista que a concentração de cálcio, $[Ca^{2+}]$, e magnésio, $[Mg^{2+}]$, são bem menores do que a dos outros íons alcalinos terrosos, a dureza pode ser considerada como sendo igual a $[Ca^{2+}] + [Mg^{2+}]$. Frequentemente, a dureza da água é expressa em função da concentração de $CaCO_3$. Portanto, se $[Ca^{2+}] + [Mg^{2+}] = 2 \text{ mM}$, então, a dureza corresponde a 200 mg/L de $CaCO_3$, tendo em vista que a massa molar de $CaCO_3$ é 100 g/mol .

Outra aplicação da titulação complexométrica consiste na determinação da dureza da água. De forma que, com esse experimento, você vai poder quantificar a dureza da água da torneira de sua cidade. Para isso, siga as etapas descritas a seguir.

Solução no erlenmeyer (de 250 mL)

- Adicione $100,0 \text{ mL}$ da amostra de água da torneira no *erlenmeyer*.
- Coloque em torno de $6,00 \text{ mL}$ do tampão de $pH = 10,0$.
- Adicione alguns cristais de ácido ascórbico e do indicador negro de eriocromo *T*. O ácido é adicionado para uma melhor visualização do ponto final.

Titulação com EDTA

- Preencha a bureta com a solução de EDTA $0,01 \text{ mol/L}$, previamente padronizada.
- Titule a solução no *erlenmeyer* com essa solução de EDTA até que haja a mudança de cor da solução de vermelho para azul.
- Repita todo o procedimento e use a média dos volumes para expressar a dureza da água em ppm e em grau alemão (DH°).

Para facilitar os seus cálculos, iremos apresentar a relação de unidades entre ppm e grau alemão.

$$1 \text{ ppm} = 1 \text{ mg/L de } CaCO_3$$

$$1 \text{ } DH^\circ = 10 \text{ ppm de } CaCO_3 = 10 \text{ mg/L de } CaCO_3$$

A escala de dureza da água em graus alemães é:

- muito branda, se DH° está entre 0 e 4;
- branda ou mole, se DH° está entre 4 e 8;
- semi-dura, se DH° está entre 8 e 12;
- bastante dura, se DH° está entre 12 e 18;
- dura, se DH° está entre 18 e 30;
- muito dura, se DH° for > 30 .

Nós expressamos a dureza em função de $CaCO_3$, mas é importante ressaltar que alguns livros expressam a dureza em função do óxido de cálcio - CaO .

Resumo

Você aprendeu que muitas análises quantitativas e qualitativas estão associadas à possibilidade de formação de complexos, a exemplo da titulação complexométrica. Existem muitos ligantes formadores de complexos, entre eles está o EDTA que forma complexos com a maioria dos íons metálicos, no entanto, o pH pode alterar o equilíbrio da reação com esse ligante. Os indicadores usados nas práticas desta aula foram a murexida e o negro de eriocromo T . Nos experimentos para a determinação de cobre e da dureza da água, nós indicamos para você usar a média dos volumes para expressar a concentração da solução de cobre em concentração molar e ppm e a dureza da água em ppm e em grau alemão.

Autoavaliação

1

Apresente a média dos volumes para os três tipos de titulação que você realizou.

2

A partir dos experimentos realizados sobre “Complexometria com EDTA”, responda às seguintes questões em relação às amostras:

a) qual a concentração da solução de cobre em concentração molar e ppm ?

b) qual a dureza da água em ppm e em grau alemão (DH°) que você encontrou?

3

Consulte o tutor desta disciplina sobre a concentração das soluções estoque de cobre e, em seguida, analise se as concentrações de cobre, encontradas na letra (a) da questão anterior, estão dentro do esperado para tais soluções.

Escreva um relatório sobre os experimentos “Complexometria com EDTA” que você realizou nesta aula. Esse relatório deve conter as partes que seguem.

- Introdução: tópico que faz uma abordagem geral sobre o experimento e o seu objetivo.
- Parte experimental: momento em que serão descritos a procedência dos reagentes, a preparação das soluções, o procedimento experimental na realização do 1º e do 2º experimento.
- Resultados e discussões: item em que você irá apresentar os resultados obtidos (incluindo as respostas dadas aos três primeiros itens desta auto-avaliação) e os comentários gerais e específicos sobre eles. Faça uma discussão desses resultados, relatando se os valores determinados da **dureza da água** estão dentro do intervalo aceitável para a água potável.

Referências: citar todas as bibliografias utilizadas no experimento e outras fontes que você tenha utilizado nessa prática.

Referências

BASSETT, J. et al. **Análise inorgânica quantitativa**: VOGEL. 4. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1981.

CHRISTIAN, G. D. **Analytical chemistry**. 5. ed. Hoboken, EUA: John Wiley & Sons, 1994.

HARRIS, D. C. **Análise química quantitativa**. 5. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos – LTC, 2001.

MENDHAM, J. et al. **Análise química quantitativa**: VOGEL. 6. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos – LTC, 2002.

OHLWEILER, O. A. **Química analítica quantitativa**. 2. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos – LTC, 1976. v 1.

[illegible]

[illegible]

Unidade 5 - Técnicas Clássicas de Análise - Parte II

Volumetria de óxido-redução

Aula

10

volumetria

Apresentação

A volumetria de óxido-redução é mais um método analítico para determinar a concentração desconhecida de uma amostra através de outra substância de concentração definida. É um método que apresenta diversas aplicações, tais como determinação de ferro em minerais e em variadas análises químicas.

A aula 13 (Volumetria de oxi-redução), da disciplina Medidas e Transformações Químicas, apresenta uma aplicação da volumetria de óxido-redução, sendo importante que você faça uma revisão desse assunto antes de iniciar o conteúdo da presente aula, uma vez que esta é referente à volumetria de óxido-redução (também chamada de titulação redox) e dará enfoque aos seus aspectos básicos e aplicações.

Objetivos

1

Identificar uma titulação redox.

2

Reconhecer o agente oxidante e redutor.

3

Saber usar a equação de *Nernst* na construção da curva de titulação.

4

Reconhecer um indicador redox e suas principais características.

5

Conhecer algumas das aplicações desse método.



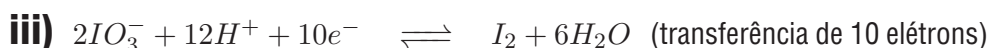
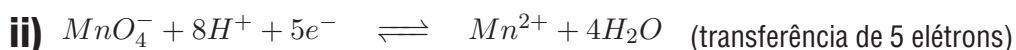
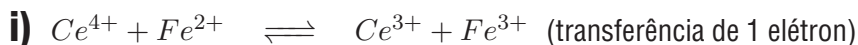
Generalidades

A volumetria de óxido-redução, também chamada de titulação redox, envolve uma reação de oxiredução entre o analito e o titulante. Esse método é usado em várias áreas do conhecimento, entre elas a Química e a Biologia.

A oxidação envolve a perda de elétrons e a redução, o ganho de elétrons, de forma que a reação redox é uma combinação de oxidação e redução envolvendo a transferência de um ou mais elétrons de uma espécie reagente para outra, sendo que uma espécie transfere e a outra recebe elétrons, agindo, respectivamente, como um agente redutor e um agente oxidante.

Volumetria de óxido-redução

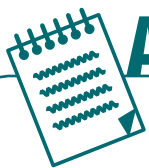
A volumetria de óxido-redução trata da determinação da concentração de um agente oxidante através de uma solução padrão de um agente redutor ou vice-versa. Devido ao grande número de substâncias que podem sofrer oxidação ou redução, a titulação redox envolve um maior número de análises volumétricas. A seguir, estão apresentados alguns exemplos de reações redox que ocorrem nas titulações:



Alguns dos reagentes mais comuns usados na titulação redox estão apresentados na Tabela 1 a seguir.

Tabela 1 – Agentes oxidantes e redutores usados na titulação redox

Oxidante		Redutor	
Ce^{4+}	Cérico	Cr^{2+}	Cromoso
$Cr_2O_7^{2-}$	Dicromato	N_2H_4	Hidrazina
I_2	Iodo	Fe^{2+}	Ferroso
MnO_4^-	Permanganato	$S_2O_3^{2-}$	Tiosulfato
$S_2O_8^{2-}$	Peroxidissulfato	$C_6H_8O_6$	Ácido ascórbico



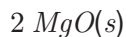
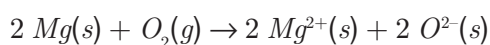
Atividade 1

Pesquisa

Apresente a fórmula estrutural do ácido ascórbico mostrado na Tabela 1.

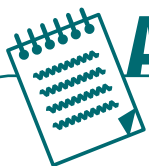
Exemplo 1

Identifique as espécies que foram oxidadas ou reduzidas na reação:



Solução

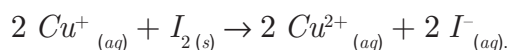
A espécie reduzida é o oxigênio molecular O_2 que ganha elétrons para formar o O^{2-} . Os átomos de Mg no magnésio sólido são oxidados, perdendo elétrons para formar os íons Mg^{2+} .



Atividade 2

Exercício de Fixação

Identifique as espécies que foram oxidadas ou reduzidas na reação:



A Tabela 2 apresenta alguns tipos comuns de titulação redox, tais como a permanganometria e a iodometria, bem como as respectivas espécies que podem ser determinadas usando essas titulações.

Tabela 2 - Alguns tipos comuns de titulação redox

Denominação	Solução padrão	Espécie em análise
Permanganometria	KMnO_4	Fe , Mn , Ca etc.
Dicromatometria	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Fe em ligas e minérios
Iodometria	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Cr , Cu , H_2O_2 , ClO^- etc.

O potencial de redução e a equação de *Nernst*

A Figura 1 apresenta um esquema para monitoramento de uma titulação redox usando um potenciômetro ou voltímetro (aparelho que será estudado nesta disciplina, na aula 13 – Potenciometria – da Unidade 6).

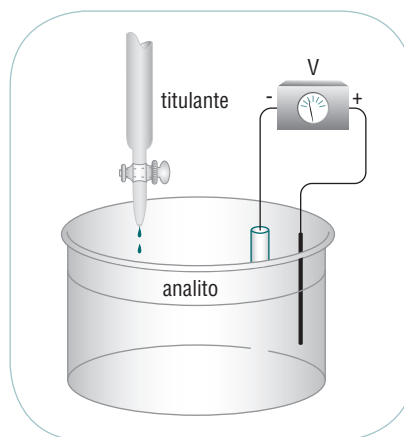


Figura 1 – Monitoramento de uma titulação redox usando um potenciômetro

Fonte: Harris (2005).

Geralmente se usa um potenciômetro para o acompanhamento da reação na titulação. Esse equipamento mede as atividades (concentrações) das espécies em solução, sem interferir na reação que está ocorrendo. **O potenciômetro mede a diferença de potencial, responsável pelo movimento dos elétrons.** Assim, o potencial se modifica com o transcorrer da titulação, desde que as espécies se modifiquem na reação redox, mudando seus estados de oxidação.

O potencial da meia pilha expressa a tendência com que uma dupla redox transfere ou recebe elétrons, sendo dado pela equação de *Nernst* a 25°C:

$$E = E^{\circ} - \frac{0,059}{n} \log \frac{[Red]}{[OX]}$$

E = potencial de redução

E° = potencial padrão de redução

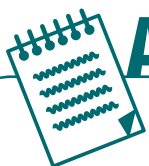
n = nº de elétrons transferidos (ou recebidos)

$[OX]$ e $[Red]$ = concentração das formas oxidada e reduzida na solução

O potencial padrão de redução é obtido quando duas meias pilhas diferentes são conectadas entre si, sendo a meia-pilha da esquerda conectada ao terminal negativo do potenciômetro, um eletrodo padrão de hidrogênio (*E.P.H.*). Por convenção, $E^{\circ} = 0$ para o *E.P.H.* A Tabela 3 apresenta o potencial padrão de algumas reações redox.

Tabela 3 – Potencial padrão do par redox em ordem crescente de E°

Par redox	E° (volts)
$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn$	-0,76
$Al^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Al$	-1,66
$H^+ + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}H_2$	0
$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu$	+0,34
$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag$	+0,799



Atividade 3

Pesquisa

Defina, usando as referências indicadas no final desta aula, os seguintes termos:

- i) potenciômetro;
- ii) pilha galvânica.

A equação de *Nernst* para a pilha completa é:

$$E = E_+ - E_-$$

Nela, E_+ é o potencial do eletrodo que está ligado ao terminal positivo do potenciômetro, onde ocorre a redução; e E_- é o potencial do eletrodo ligado ao terminal negativo, onde ocorre a oxidação.

Exemplo 2

Qual o potencial da pilha com um *EPH* e um eletrodo-padrão de Zn^{2+}/Zn , cuja reação global ocorrendo é $Zn_{(s)} + 2H^+_{(aq)} \rightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + H_{2(g)}$.

Solução

Pela reação, observa-se que o $Zn_{(s)}$ se oxida a Zn^{2+} , constituindo o terminal negativo do potenciômetro (E_-), e o H^+ se reduz a H_2 , compondo o terminal positivo (E_+).

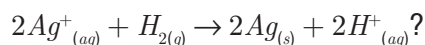
$$E = E_+ - E_- = 0 - (-0,76) = 0,76 \text{ V}$$



Atividade 4

Exercício de Fixação

Qual o potencial da pilha que opera com a seguinte reação:



Curva de titulação redox

A curva de titulação é construída colocando-se a diferença de potencial na ordenada e o volume de titulante adicionado na abscissa do gráfico.

Por meio de cálculos ou da potenciometria, é possível acompanhar graficamente a evolução da titulação redox.

De acordo com a equação de *Nernst*, o potencial *E* do sistema varia com a concentração das formas oxidada e reduzida, que, por sua vez, varia em função do volume adicionado do oxidante ou redutor. A curva de titulação do sistema redox é obtida plotando-se o potencial medido, *E*, contra o volume de oxidante ou redutor adicionado usando a bureta.

Construindo uma curva de titulação

Considere a titulação de ferro(II) com uma solução padrão de cério(IV), monitorada potenciométricamente, na qual o Ce^{4+} é adicionado da bureta para formar uma mistura de Ce^{4+} , Ce^{3+} , Fe^{3+} e Fe^{2+} . Com isso, construa a curva de titulação de 100 ml de $FeSO_4$ 0,05 mol/L com uma solução de $Ce(SO_4)_2$ 0,1 mol/L.

Dados:

$E^\circ = 0,767 \text{ V}$ para o sistema Fe^{3+}/Fe^{2+} (potencial formal para a redução do Fe^{3+} em solução de $HClO_4$ 1 mol/L);

$E^\circ = 1,70 \text{ V}$ para o sistema Ce^{4+}/Ce^{3+} (potencial formal para a redução do Ce^{4+} em solução de $HClO_4$ 1 mol/L).

Veremos agora as etapas **a**, **b** e **c**, as quais são necessárias para a construção dessa curva.

A reação da titulação é: $Ce^{4+} + Fe^{2+} \rightleftharpoons Ce^{3+} + Fe^{3+}$

Semi-reações:

$Ce^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ce^{3+}$ redução do Ce^{4+}

$Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + e^-$ oxidação do Fe^{2+}

Ce^{4+} é o agente oxidante, pois é o elemento que se reduz.

Fe^{2+} é o agente redutor, pois é o elemento que se oxida.

a) Antes do ponto de equivalência, existem as espécies Fe^{3+} e Fe^{2+} , onde

$$E = E_+ - E_-$$

$$E = \left[0,767 - 0,059 \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} \right] - 0,241 = 0,526 - 0,059 \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$$

Sendo E o potencial do eletrodo de calomelano saturado que é igual a $0,241 \text{ V}$.



Cálculo do potencial após a adição de 10mL de Ce^{4+}

– O número de mols de Fe^{2+} em $100 \text{ mL} = 100 \text{ mL} \times 0,05 \text{ mol/L} = 0,005 \text{ mol} = 5,0 \text{ mmol}$.

– O número de mols de cério em $10 \text{ mL} = 10 \text{ mL} \times 0,1 \text{ mol/L} = 1,0 \text{ mmol}$.

Portanto, tem-se a seguinte variação em número de mols dos reagentes e produtos:

	$Ce^{4+} + Fe^{2+} \rightleftharpoons Ce^{3+} + Fe^{3+}$			
Início	0,0	5,0	0,0	0,0
Após adição do cério	1,0	5,0 – 1,0	1,0	1,0
Equilíbrio	x	$4+x$	$1-x$	$1-x$

A quantidade x é muito pouca; é aquela que mantém o equilíbrio, onde deve haver sempre uma pequena quantidade de todos os reagentes e produtos. Antes do ponto de equivalência, é mais conveniente calcular o potencial através do sistema Fe^{3+}/Fe^{2+} .

Número de mols

Lembre-se de que o número de mols ou quantidade de matéria é: $n = (\text{massa} / \text{massa molar})$ ou $n = (\text{molaridade} \times \text{volume})$.

$$[Fe^{2+}] = (4,0/110) + x$$

$$[Fe^{3+}] = (1,0/110) - x$$

$$[Ce^{3+}] = (1,0/110) - x$$

$$[Ce^{4+}] = x$$

Desprezando o valor de x , que é muito pequeno, o potencial da pilha com relação ao eletrodo de calomelano saturado é então dado por:

$$E = \left[0,767 - 0,059 \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} \right] - 0,0241 = \left[0,767 - 0,059 \log \frac{\frac{4,0}{110}}{\frac{1,0}{110}} \right] - 0,241$$

$$E = 0,767 - 0,04 - 0,241 = 0,486V$$

- b)** No ponto de equivalência, que ocorre com a adição de um volume total de $50mL$ de Ce^{4+} , praticamente não existe o Fe^{2+} e Ce^{4+} , tendo em vista que uma quantidade suficiente de Ce^{4+} foi adicionada para reagir com todo o Fe^{2+} presente, formando quantidades iguais de Fe^{3+} e Ce^{3+} . Portanto, o potencial total, E_+ , neste ponto é dado pela soma do E_+ do Fe (III,II) e do E_+ do Ce (IV, III), para a transferência de um elétron.

Cálculo do potencial após a adição de $50mL$ de Ce^{4+}

$$E_+ = 0,767 - 0,059 \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$$

$$E_+ = 1,70 - 0,059 \log \frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]}$$

Sendo o potencial total $= 2E_+$, ou seja,

$$2E_+ = 0,767 - 0,059 \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} + 1,70 - 0,059 \log \frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]}$$

$$2E_+ = 2,467 - 0,059 \log \left(\frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} \times \frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]} \right)$$

$$2E_+ = 2,467V \quad \therefore \quad E_+ = 1,23V$$

A diferença de potencial da pilha é então:

$$E = E_+ - E_- = 1,23 - 0,241 = 0,99 V$$

- c) Após o ponto de equivalência, existe um excesso de $Ce(SO_4)_2$ e todos os átomos de ferro estão na forma de Fe^{3+} , sendo $[Ce^{3+}] = [Fe^{3+}]$.

Cálculo do potencial após a adição de 60 mL de Ce^{4+}

O número de mols de cério em $60\text{ mL} = 60\text{ mL} \times 0,1\text{ mol/L} = 6,0\text{ mmol}$. Portanto, tem-se a seguinte variação em número de mols dos reagentes e produtos.

	$Ce^{4+} + Fe^{2+} \rightleftharpoons Ce^{3+} + Fe^{3+}$			
Início	6,0	5,0	0,0	0,0
Após adição do cério	6,0-5,0	5,0-5,0	5,0	5,0
Equilíbrio	1,0+x	x	5,0-x	5,0-x

$$[Fe^{2+}] = x \quad [Fe^{3+}] = (5,0/160) - x$$

$$[Ce^{3+}] = (5,0/160) - x \quad [Ce^{4+}] = (1,0/160) + x$$

Para o cálculo de E, usa-se agora a equação de *Nernst* apenas para a dupla Ce^{4+}/Ce^{3+} , pois o Fe^{2+} já foi totalmente oxidado, restando apenas uma pequena quantidade x que pode ser desprezada. Logo, com relação ao eletrodo de calomelano saturado, tem-se:

$$E = E_+ - E(\text{eletrodo de calomelano}) = \left[1,70 - 0,059 \log \frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]} \right] - 0,241$$

$$E = \left[1,70 - 0,059 \log \frac{5,0}{1,0} \right] - 0,241 = 1,70 - 0,04 - 0,241 = 1,42V$$

A curva teórica para essa titulação do Fe^{2+} com uma solução padrão de Ce^{4+} está apresentada na Figura 2.

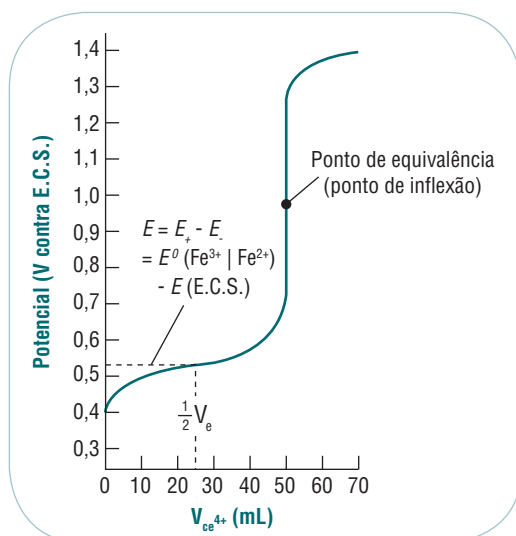


Figura 2 – Curva de titulação de 100 mL de $FeSO_4$ 0,05 mol/L com uma solução de $Ce(SO_4)_2$ 0,1 mol/L em solução de $HClO_4$ 1 mol/L.

Fonte: Harris (2005).



Atividade 5

Determine o potencial no ponto de equivalência para titulação de 50 mL de $FeSO_4$ 0,1 mol/L com uma solução de $Ce(SO_4)_2$ 0,1 mol/L em solução de $HClO_4$ 1 mol/L.

Indicadores de óxido-redução

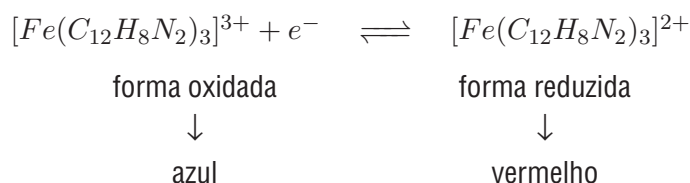
O ponto de equivalência de uma titulação redox pode ser determinado por um dos seguintes meios:

- auto-indicação;
- auxílio de indicador;
- auxílio da potenciometria.

Na **auto-indicação**, como acontece nas titulações com permanganato, não existe necessidade de se utilizar um indicador. A adição de um mínimo excesso da solução de $KMnO_4$ dará ao meio uma coloração rósea persistente. O mesmo acontece nas titulações com azul de metileno.

Com **auxílio de indicador**, dois casos distintos devem ser considerados. Num deles, o indicador é uma solução de amido. A mudança de cor no ponto final é devida a uma reação de complexação com o amido. É o caso específico da titulação envolvendo o iodo, em que o I_2 reage com o amido formando um complexo de coloração azul. A rigor, o amido não é considerado indicador típico da volumetria redox. Nesse caso, o indicador é tipicamente de

óxido-redução, sendo uma substância que muda de cor quando passa do seu estado oxidado para seu estado reduzido. A predominância de uma das formas (oxidada ou reduzida) é que levará à mudança de cor. Exemplo: o sulfato de tri-orto-fenantrolina ferrosa, cuja reação de redução é:



O potencial E° para esse indicador é igual a 1,14 volts.

Um indicador redox, quando estiver relacionado com o eletrodo padrão de hidrogênio, muda de cor numa faixa de potencial igual a:

$$E = \left(E^0 \pm \frac{0,059}{n} \right) volts$$

Sendo E° o valor do potencial de redução do indicador e n o número de elétrons envolvidos na semi-reação do indicador, por exemplo, $n = 1$ na reação descrita anteriormente do indicador sulfato de tri-orto-fenantrolina ferrosa. Vale ressaltar que a faixa de viragem de um indicador deve estar dentro da região de subida acentuada da curva de titulação.

A Tabela 4 apresenta alguns indicadores com o seu respectivo valor de E° .

Tabela 4 – Indicadores de óxido-redução

Indicador	Oxidada	Reduzida	E°
Difenilamina	Violeta	Incolor	0,75
Azul de metileno	Azul	Incolor	0,53
Tris(2,2'-bipiridina)rutênio	Azul-pálido	amarelo	1,29
Ácido difenilaminossulfônico	Vermelho violeta	Incolor	0,85



Atividade 6

Pesquisa

Apresente mais dois exemplos de indicadores redox, descrevendo a cor das formas oxidada e reduzida e os seus respectivos potenciais padrão.

Titulação redox: aplicação

1º) Titulação redox envolvendo o iodo

Utiliza-se neste caso a goma de amido como indicador, como dito anteriormente, pois ele forma um complexo de cor azul escuro com o iodo. Salientando que o amido não é um indicador redox, pois não há mudança no seu estado de oxidação.

Iodimetria: titulação com o iodo para produzir I^- , sendo o analito um agente redutor.

Iodometria: titulação do iodo produzido por uma reação química. Nessa titulação, o I^- em excesso é transformado em I_2 através de um analito que atua como um agente oxidante.

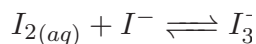
A goma de amido é adicionada no início da iodimetria, na qual envolve a titulação com o I_3^- . Por outro lado, a goma de amido, na iodometria, só deve ser adicionada próxima ao ponto de equivalência, por ser uma titulação do I_3^- que vai estar presente durante toda a reação.

Exemplo 3

Explique como o I_3^- é formado nas titulações com o iodo.

Solução

O I_3^- é originado a partir da reação do I_2 com o I^- :



Sendo o I_3^- formado mais solúvel em água do que o iodo elementar.



Atividade 7

A goma de amido forma um complexo em presença de I^- ou I_3^- ? Explique.

Aplicações da iodometria – Determinação do teor de cloro ativo em água sanitária

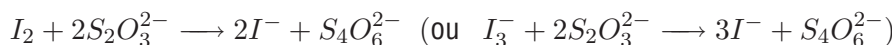
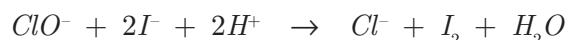
O procedimento experimental pode ser realizado da seguinte maneira:

- meça 10,0 mL da amostra de água sanitária e dilua com água destilada para 100,0 mL, utilizando um balão volumétrico;
- retire uma alíquota de 10,0 mL da solução diluída da amostra e passe para um *erlenmeyer* de 250 mL. Adicione 5 g de KI e acidifique o meio com 25 mL de ácido acético 1:4;
- cubra o *erlenmeyer* com um vidro de relógio e aguarde pelo menos 5 minutos;
- titule o iodo liberado com a solução de tiosulfato de sódio ($Na_2S_2O_3$);
- adicione, então, 50 mL de água destilada e 1 mL de solução de amido a 1% recém preparada. Continue a titulação até a solução se tornar incolor;
- anote o volume gasto e repita todo o procedimento.



O $Na_2S_2O_3$ anidro é um padrão primário, podendo ser obtido a partir do $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$.

As reações que ocorrem nesse ensaio podem ser representadas pelas reações:



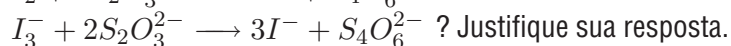
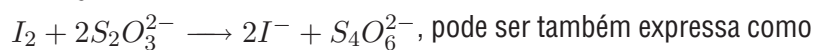


Atividade 8

Exercício de Fixação

a) Defina iodometria.

b) A reação química apresentada anteriormente,



Resumo

Você foi apresentado às características básicas de uma titulação redox. Aprendeu a usar a equação de *Nernst* na construção da curva de titulação do Fe^{2+} com o Ce^{4+} , como também a classificar os indicadores de óxido-redução e suas principais características. Além disso, como forma de fixar os conhecimentos, foi mostrada também uma aplicação prática da titulação redox usada na determinação do teor de cloro ativo em água sanitária.

Autoavaliação

1

Usando a Figura 2 que representa a curva de titulação do $FeSO_4$ com uma solução de $Ce(SO_4)_2$, responda:

- a) qual a reação balanceada dessa titulação?
- b) qual a equação de *Nernst* para a reação global da pilha?
- c) qual o valor de E para os seguintes volumes de Ce^{4+} adicionados: 20,00 mL; 48,00 mL; 50,00 mL; 52,00 mL; 70,00 mL? Compare os valores obtidos com a curva de titulação da Figura 2.

2

Qual a diferença da titulação redox com relação aos outros métodos de análise volumétrica?

3

Quais as características de um indicador típico de óxido-redução?

4

Apresente duas aplicações, diferentes das apresentadas nesta aula, da titulação redox.

Referências

HARRIS, D. C. **Análise química quantitativa**. 6. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos – LTC, 2005.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J. **Fundamentals of analytical chemistry**. 7th. Philadelphia: Saunders College Publishing, 2003.

[illegible]

Unidade 6 – Métodos instrumentais de análises

Espectroscopia de absorção molecular na região do uv-visível

Aula

11





Apresentação da unidade

Esta unidade está constituída pelas aulas 11, 12 e 13, contemplando dois dos principais métodos instrumentais de análise mais utilizados nos laboratórios em todo o mundo: **a espectroscopia de absorção molecular na região do ultravioleta e visível** (aula 11) – e uma aplicação dessa técnica envolvendo a determinação de nitrato (NO_3^-) em água (aula 12) – e a **potenciometria** (aula 13), estudando seus principais conceitos.

Apresentação

Nesta aula, apresentaremos a espectroscopia de absorção molecular na região do uv-visível, técnica que está inserida nos métodos espectroscópicos de análises, os quais representam mais de 80% das técnicas empregadas para identificar e quantificar analitos em amostras de diversas procedências em um laboratório analítico. Esses métodos são essenciais no controle de qualidade de qualquer área industrial ou no controle químico do meio ambiente, além de serem bastante utilizados nos laboratórios de ensino e pesquisa em função de características: simplicidade no uso, precisão, baixo custo e rapidez nas análises.

Objetivos

- 1 Aprender os princípios básicos da espectroscopia de absorção molecular na região do uv-visível.
- 2 Identificar no espectro eletromagnético as diferentes regiões de energia.
- 3 Diferenciar os tipos de transição eletrônica.
- 4 Conhecer as partes principais de um equipamento óptico.
- 5 Aprender o significado da lei de Lambert-Beer, a partir dos conceitos de transmitância (T), absorbância (A) e absortividade molar (ϵ).
- 6 Construir uma curva de calibração e determinar a concentração de um analito de interesse.

Generalidades

Diversos fenômenos como absorção, emissão, refração, espalhamento etc. podem ocorrer quando a radiação eletromagnética interage com a matéria. O tipo de fenômeno depende da natureza da radiação incidente no material. Muitas substâncias absorvem e refletem a radiação na região do ultravioleta e visível.

Agora, estudaremos os fundamentos básicos da espectroscopia de absorção molecular da radiação na região do ultravioleta e visível, que é uma técnica baseada na absorção e transmitância seletiva da radiação, sendo utilizada principalmente na identificação de substância e na determinação de sua concentração, usando a lei de Lambert-Beer.

Interação da radiação com a matéria

Radiação eletromagnética

Muitos métodos analíticos se baseiam em medidas que envolvem a interação da radiação ou luz com a matéria. A radiação eletromagnética pode ser monocromática, ou seja, quando possui um único comprimento de onda, λ , ou pode ser policromática ou heterocromática, quando abrange vários comprimentos de onda. Não entraremos em detalhes sobre a natureza da radiação e o espectro eletromagnético porque esses tópicos já foram discutidos na aula 2 (Quantização de energia e o modelo de Bohr) da disciplina de Arquitetura Atômica e Molecular, a qual deve ser revisada antes de começarmos a estudar a espectrometria molecular.

Como você estudou anteriormente, a energia da radiação eletromagnética é proporcional à frequência da radiação, ν , e inversamente proporcional ao λ , isto é:

$$E = h\nu = h\frac{c}{\lambda} \quad \text{Eq. (1)}$$

onde h é a constante de Planck e c é a velocidade da luz. No estudo da espectroscopia, é comum usar número de onda, $\bar{\nu}$, que representa o número de onda por centímetro e é diretamente proporcional à energia. Esse número de onda pode ser definido por:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad \text{Eq. (2)}$$

A radiação eletromagnética, quando atinge a matéria, interage com os átomos, moléculas ou íons que constituem a matéria. Quando a radiação não é absorvida, pode apresentar alguns dos seguintes fenômenos: transmissão, reflexão, refração, espalhamento e polarização, os quais podem ser observados no exemplo 1.

Exemplo 1

Se uma absorção ocorre no espectro de absorção do ultravioleta-visível em $25\,000\text{ cm}^{-1}$:

- a)** qual o comprimento de onda e a frequência da radiação correspondente a essa absorção? Ela está na região do visível ou do ultra-violeta?
- b)** qual é a energia em eV (elétron-Volt) dessa radiação?

Dados: constante de Planck (h) = $6,63 \times 10^{-34}\text{ J}\cdot\text{s}$; Velocidade da luz (c) $\approx 3 \times 10^8\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$

Solução

a) $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = 25000\text{ cm}^{-1}$, então $\lambda = (25\,000\text{ cm}^{-1})^{-1} = 4,0 \times 10^{-5}\text{ cm} = 400\text{ nm}$.

c (velocidade da luz) = ln . Portanto, $\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{3 \times 10^8(\text{m/s})}{400 \times 10^{-9}(\text{m})} = 7,5 \times 10^{14}\text{ s}^{-1}$.

Essa radiação está no limite entre a região do visível e do ultravioleta no espectro eletromagnético.

b) $E = h \frac{c}{\lambda} = hc\bar{\nu}$

$$1\text{ m} \rightarrow 10^2\text{ cm} \quad \frac{1}{1\text{ m}} = \text{m}^{-1} \rightarrow \frac{1}{10^2}\text{ cm}^{-1} \quad 1\text{ m}^{-1} \rightarrow 10^{-2}\text{ cm}^{-1}$$

Portanto, $\bar{\nu} = 25000\text{ cm}^{-1} = 25000 \times 10^2\text{ m}^{-1}$

Logo, a energia é:

$$E = 6,63 \times 10^{-34}(\text{J} \times \text{s}) \times 3 \times 10^8 \left(\frac{\text{m}}{\text{s}}\right) \times 2500000(\text{m}^{-1}) = 4,97 \times 10^{-19}\text{ J}$$

Como 1 elétron-volt (eV) = $1,602177 \times 10^{-19}\text{ J}$, tem-se que:

$$E = 4,97 \times 10^{-19}\text{ J} \times \frac{1\text{ eV}}{1,602177 \times 10^{-19}\text{ J}} = 3,10\text{ eV}$$

Esse primeiro exemplo e a atividade 1, apresentada a seguir, são feitos no intuito de você rever os cálculos para se obter λ , ν e a energia da radiação eletromagnética; como também para você se familiarizar com o número de onda, $\bar{\nu}$, que é bastante usado em espectroscopia.



Atividade 1

Exercício de Fixação

Considerando que uma absorção ocorre no espectro de absorção do ultravioleta-visível em 300 nm , responda:

- a) qual a frequência da radiação correspondente a essa absorção? Você veria essa radiação?
- b) qual é a energia em J (Joule) dessa radiação?

Absorção e emissão da radiação eletromagnética

Absorção

Quando a radiação eletromagnética atinge ou colide com a matéria, ela pode ser absorvida em específicos comprimentos de onda. De forma que a cor observada é chamada de complementar da cor absorvida. Logo, a cor da solução de uma determinada substância é o complemento da cor que ela absorve. Por exemplo, o intervalo de comprimento de onda de máxima absorção entre 440 e 470 nm corresponde à cor absorvida azul, sendo laranja a cor observada. Portanto, se a blusa ou a camisa que você usa é de cor laranja, então ela está absorvendo radiação no azul.

A absorção da radiação eletromagnética depende da estrutura das espécies envolvidas, que passa do seu estado fundamental para estados excitados de maior energia, de forma que uma determinada espécie aumenta a sua energia pela absorção de um fóton. A Figura 1(a), a seguir, apresenta as possibilidades de absorção da radiação em específicos comprimentos de onda. Essas absorções estão indicadas por setas, como também os níveis eletrônicos, vibracionais e rotacionais. **O tempo de vida do estado excitado**, ou seja, o tempo médio para retornar ao seu estado fundamental depende da espécie estudada, podendo variar de 10^{-3} a 10^{-8} s , existindo ainda sistemas que podem estar fora desse intervalo.



O tempo de vida do estado excitado

É o tempo necessário para que a população desse estado decaia a $1/e$ do seu valor inicial, sendo e a base do logaritmo neperiano.

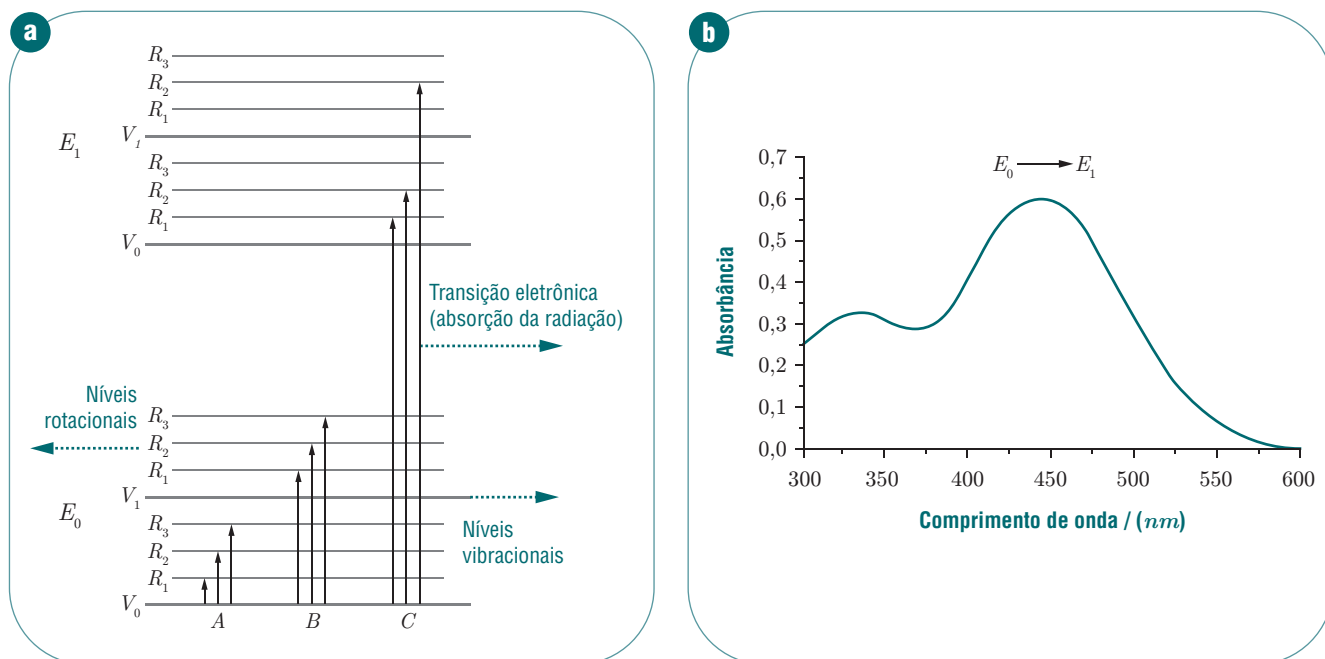


Figura 1 – (a) Diagrama dos níveis de energia; (b) espectro de absorção esquemático representando a transição eletrônica do estado fundamental E_1 para o estado excitado E_2 .

A seguir, você verá a resolução de um exemplo que trata do cálculo da energia em função do comprimento de onda de absorção.

Exemplo 2

Em quantos quilojoules por mol (kJ/mol) a energia da molécula de ozônio (O_3) aumenta quando ela absorve a radiação ultravioleta com um comprimento de onda de 260 nm ?

Solução

$$E = h \frac{c}{\lambda} \text{ e } \lambda = 260\text{ nm} = 260 \times 10^{-9}\text{ m}$$

A energia de uma molécula é:

$$E = 6,63 \times 10^{-34}(\text{J} \times \text{s}) \times \frac{3 \times 10^8(\text{m/s})}{260 \times 10^{-9}(\text{m})} = 7,65 \times 10^{-19}\text{ J}$$

A energia para um mol de moléculas é: 1 mol de moléculas = $6,02 \times 10^{23}$ moléculas, logo,
 $E_{\text{total}} = 6,02 \times 10^{23} \times 7,65 \times 10^{-19} = 4,61 \times 10^5\text{ J/mol} = 461\text{ kJ/mol}$



Atividade 5

Pesquisa

Consulte a referência indicada no final desta aula e responda qual a cor absorvida e observada para os seguintes comprimentos de onda de máxima absorção:

- a) 530 nm;
- b) 600 nm.

A absorção da radiação eletromagnética por um átomo isolado é chamada de **absorção atômica**, enquanto a absorção por moléculas é chamada de **absorção molecular**.

O espectro de absorção atômica apresenta apenas algumas linhas ou raias espectrais, estando principalmente na região do ultravioleta e de raios-X do espectro eletromagnético. Nessa absorção ocorre uma transição eletrônica, onde o átomo passa do estado fundamental a estados mais altos em energia (estados excitados). Por exemplo, o mercúrio (*Hg*) apresenta raia de absorção em 2537 Å, estando na região do ultravioleta; enquanto o sódio (*Na*) absorve na região visível em 5890 Å. Esses elementos químicos também apresentam outras transições eletrônicas. No entanto, existe um número relativamente pequeno de raias no espectro de absorção atômica. Já o espectro de absorção molecular é mais complexo que a absorção atômica e pode apresentar transições que variam da região do ultravioleta a microondas, as quais envolvem três níveis: vibracionais, rotacionais e eletrônicos da molécula, que serão discutidos a seguir.

Tanto a absorção quanto a emissão envolvem transições entre os níveis ou estados de energia da espécie analisada. A Figura 1(a) apresenta algumas transições na molécula que resultam da absorção da radiação, como também os diversos níveis de energia que uma molécula pode apresentar, os quais são descritos a seguir.

- a) **Rotacionais** (R_1, R_2 etc.) – esses níveis estão relacionados à rotação da molécula em torno do seu centro de gravidade. As transições puramente rotacionais estão na região de microondas e infravermelho distante (Figura 2); a água (H_2O) é um exemplo de molécula que absorve radiações na região de microondas, realizando as transições rotacionais. Essa absorção é responsável pelo cozimento dos alimentos no forno de microondas.
- b) **Vibracionais** (v_1, v_2 etc.) – níveis que correspondem à vibração dos átomos ou grupos de átomos dentro da molécula. As transições vibracionais, sem ocorrência da transição eletrônica, estão na faixa do infravermelho médio (Figura 3). As moléculas da nossa pele absorvem a radiação na região do infravermelho, de forma que a nossa sensação de calor está relacionada às transições vibracionais dessas moléculas.

C) Eletrônicos (E_1 e E_2) – são níveis de energia associados à distribuição eletrônica da molécula. As transições eletrônicas geralmente estão na região do visível e ultravioleta. A transição eletrônica entre dois níveis eletrônicos, por exemplo, envolve também as mudanças nos estados vibracionais e rotacionais. Por isso, o espectro das transições eletrônicas apresenta bandas largas, como apresentado na Figura 1(b). As transições eletrônicas, somadas às transições vibracionais e rotacionais, originam as cores de todas as coisas (objetos, plantas, animais etc.) ao nosso redor, como comentado na apresentação desta aula.

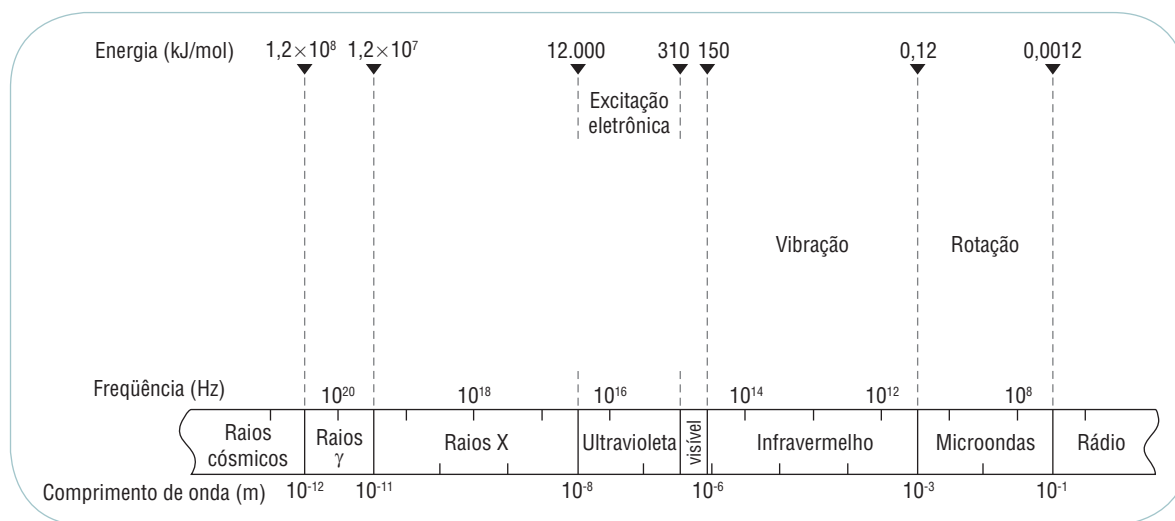


Figura 2 – Espectro eletromagnético mostrando a região das transições eletrônicas, vibracionais e rotacionais.

Fonte: Mendhan (2002).



Emissão

Energia de excitação

Acontece porque, após a energia ter sido absorvida, pode haver vários processos de decaimento não-radiativos que ocorrem sem emissão da radiação, tais como: relaxação vibracional, cruzamento intersistema e conversão interna, os quais estão apresentados na Figura 4.

Átomos, íons ou moléculas, quando excitados para altos níveis de energia, podem decair (passar de um estado mais alto para um estado mais baixo em energia) através de processos de colisões ou podem retornar ao estado fundamental, emitindo uma radiação eletromagnética, estando comumente na região do ultravioleta, visível e, até mesmo, na região com comprimento de onda de raios-X (ocorre quando os elétrons internos do átomo são excitados). De forma contrária à absorção, quando a substância emite um fóton, ela diminui a sua energia. No geral, a radiação emitida tem menor energia do que a radiação absorvida (**energia de excitação**).

Os principais métodos espectroquímicos que analisam a emissão da radiação são: emissão atômica, fluorescência atômica e molecular, fosforescência e quimiluminescência. Os vaga-lumes são exemplos de quimiluminescência; eles emitem luz em curto intervalo de tempo, podendo ser vistos no escuro em algumas cidades do Nordeste. Já a fluorescência é observada em alguns minerais quando uma luz de ultravioleta é irradiada sobre eles, sendo esta

uma forma de encontrar minérios. Enquanto a fosforescência pode ser observada diariamente nos interruptores usados para acender a luz dos quartos da casa, por exemplo. A parte amarela do interruptor, chamada de bocal, absorve luz o dia inteiro e à noite, no escuro, você pode observar a luz verde emitida por ele.



Atividade 3

Exercício de Fixação

1

Agora, defina e apresente a diferença entre fluorescência, fosforescência e quimiluminescência.

2

A partir dos conceitos estudados anteriormente, defina a diferença básica entre absorção e emissão.



Atividade 4

Pesquisa

Pesquise na *Internet* e nas referências indicadas ao final desta aula; e responda às questões a seguir:

- a) Qual o intervalo de energia para as transições eletrônicas, vibracionais e rotacionais? Exprese também o intervalo, para cada uma dessas transições, em termos λ e de ν . Compare a energia das transições eletrônicas, vibracionais e rotacionais e diga qual a ordem crescente de energia.
- b) Qual o intervalo de comprimento-de-onda da radiação ultra-violeta A e B, que é a conhecida radiação UVA e UVB?

Instrumentação para a espectrometria de absorção molecular na região do uv-visível

Vamos agora conhecer um pouco dos componentes que formam os instrumentos de espectrometria de absorção em suas características gerais.

Os principais componentes dos instrumentos de espectroscopia óptica de absorção são:

- 1) fontes de radiação** contínuas que abrangem uma ampla faixa de comprimento de onda. Exemplos:
 - a)** lâmpadas de deutério, que são exclusivas para a região do ultravioleta;
 - b)** lâmpadas de arco de xenônio, que cobrem as regiões do ultravioleta, visível e infravermelho próximo, sendo utilizadas também como lâmpadas automotivas para automóveis de luxo;
 - c)** lâmpadas de filamento de tungstênio, que são utilizadas para excitação na região do visível. Essas lâmpadas são semelhantes às que você tem em casa;
- 2) seletores de comprimento de onda** – selecionam o comprimento de onda com uma largura de banda estreita aumentando a sensibilidade da medida. Existem dois tipos de seletores: filtros e monocromadores (um prisma ou uma rede de dispersão);
- 3) recipientes para a amostra** – são chamados de células ou cubetas feitas de um material que não absorva radiação na região espectral de interesse, podendo ser de quartzo ou sílica fundida para a região do ultravioleta. Vidros de silicatos podem ser usados na região entre 350 e 2000 *nm*, e cubetas de plásticos podem ser usadas na região visível. Geralmente, são usadas cubetas de 1 cm de comprimento;
- 4) detectores ou transdutores de radiação** – convertem energia radiante em sinais elétricos. Como exemplo, tem-se a fotomultiplicadora;
- 5) processadores de sinal e dispositivos de leitura** – o processador de sinal é um dispositivo eletrônico que amplifica o sinal elétrico do transdutor. Existem diversos tipos de dispositivos de leitura modernos, entre eles: medidores digitais, as escalas de potenciômetros, os registradores e os tubos de raios catódicos.

A Figura 3 apresenta um esquema geral dos componentes que constituem os instrumentos de espectroscopia óptica de absorção.

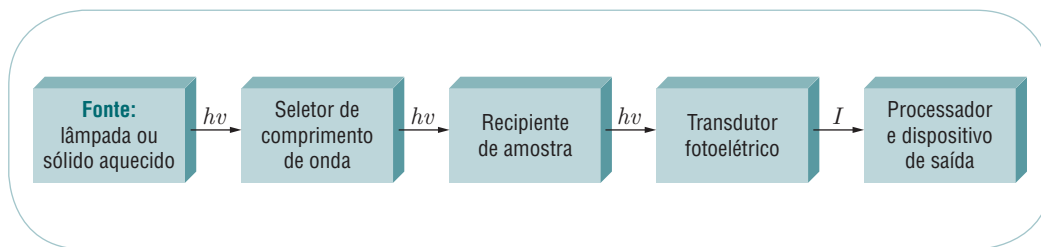


Figura 3 – Componentes do instrumento de espectroscopia óptica de absorção

Tipos de instrumentos ópticos

- **Fotômetro** – é formado de uma fonte, um filtro, um transdutor fotoelétrico, um processador de sinal e um dispositivo de saída. Um fotômetro de filtro está disponível comercialmente para medidas de absorção nas regiões do ultravioleta, visível e infravermelho. Fotômetros projetados para medidas de fluorescência são chamados de fluorímetros.
- **Colorímetro** – instrumento para medida de absorção, tendo como detector o olho humano, que usa padrões de comparação. Os colorímetros também são definidos como fotômetros, sendo chamados de colorímetros fotoelétricos.
- **Espectrofotômetro** – é um **espectrômetro** equipado com uma ou mais fendas de saída, monocromadores e transdutores fotoelétricos, de forma que a razão da potência dos dois feixes é determinada em função do comprimento de onda. Um exemplo desse instrumento está apresentado na Figura 4.



Espectrômetro

Espectrômetro é um instrumento de medida que apresenta informação sobre a intensidade da radiação versus o comprimento de onda ou frequência da radiação. Esse instrumento é chamado policromado quando duas ou mais frequências são monitoradas simultaneamente. Um espectrômetro para análise de fluorescência é chamado de espectrofluorímetro.



Figura 4 – Espectrofotômetro de feixe duplo

Fonte: espectrofotômetros do Departamento de Química – CCET, UFRN.

Veja que a espectroscopia de absorção, além de ser utilizada em análise qualitativa, é também bastante usada pelos químicos em análise quantitativa. Os métodos espectrofotométricos e fotométricos (que utilizam um espectrofotômetro e um fotômetro, respectivamente) são importantes para um químico por apresentarem características, tais como:

- i. alta sensibilidade, podendo atuar em faixas de concentração entre 10^{-4} e 10^{-6} M (algumas substâncias podem ser determinadas em concentrações na ordem de até 10^{-7} M);
- ii. tanto substâncias orgânicas como inorgânicas podem ser analisadas;
- iii. boa seletividade. Entretanto, é importante lembrar que para um composto ser analisado por espectrofotometria este deve absorver luz, de forma que a sua região de absorção da radiação seja diferente daquelas provenientes de outras substâncias presentes na amostra.

Definindo os termos e símbolos usados nas medidas de absorção molecular

Quando um feixe de luz monocromática (luz de um único comprimento de onda) incide sobre uma amostra, uma parte da energia radiante do feixe pode ser absorvida pela amostra, como mostrado na Figura 5, sendo P_0 a energia radiante que atinge uma amostra de caminho óptico b . P é a energia radiante por segundo e por unidade de área do feixe de luz que sai da amostra.

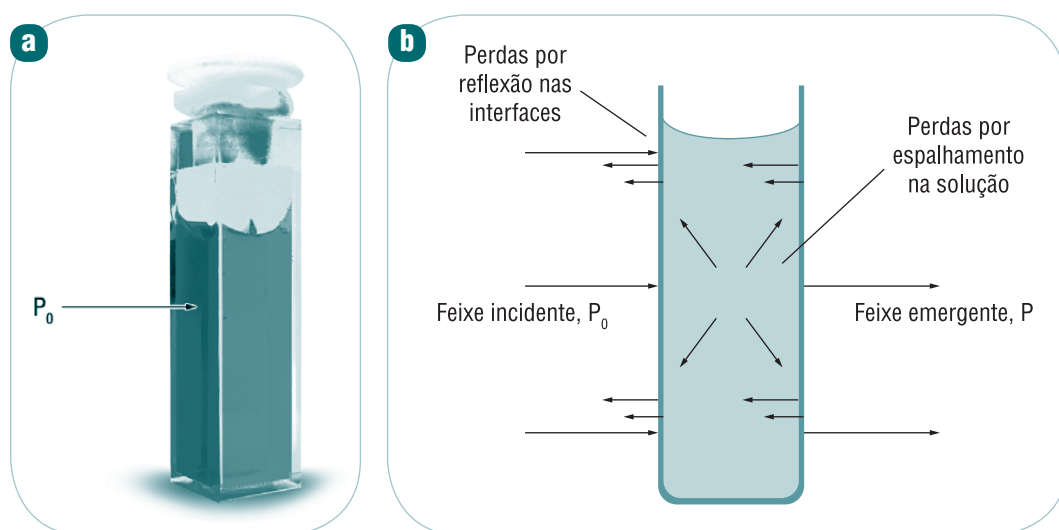


Figura 5 – (a) Feixe de luz incidindo numa solução de $KMnO_4$ contida em uma cubeta com $b = 1$ cm; (b) Reflexão, espalhamento e absorção da radiação que ocorrem quando a luz incide na amostra, onde P_0 é a energia da radiação que atinge a amostra e P é a energia do feixe de luz que sai da amostra.

A transmitância, **T**, é definida como a razão:

$$T = \frac{P}{P_0}$$

De forma que **T** está entre 0 e 1, desde que $P_0 \geq P$ se houver absorção de uma parte da radiação pela amostra. Já a absorbância, **A**, que também é chamada de absorvância, densidade óptica D e extinção E, é definida como:

$$A = \log \frac{P_0}{P}$$

Portanto, $A = \log \frac{1}{T} = -\log T$

É importante que você saiba que a espectroscopia de absorção molecular se baseia nas medidas de transmitância e absorbância, que são obtidas experimentalmente através das seguintes equações:

$$T = \frac{P_{solução}}{P_{solvente}} = \frac{P}{P_0} \text{ (Transmitância) e } A = \log \frac{P_{solvente}}{P_{solução}} = \log \frac{P}{P_0} \text{ (Absorbância)}$$

A aproximação de P_0 como sendo $P_{solvente}$ é feita para compensar as perdas do feixe de luz incidente por reflexão e espalhamento da luz (veja Fig. 5). A percentagem da transmitância é dada por: $\%T = T \times 100$

Agora vamos observar a Figura 6 que apresenta um espectro de absorção, expressando **A** e **T** variando com o comprimento de onda para o permanganato de potássio, $KMnO_4$.

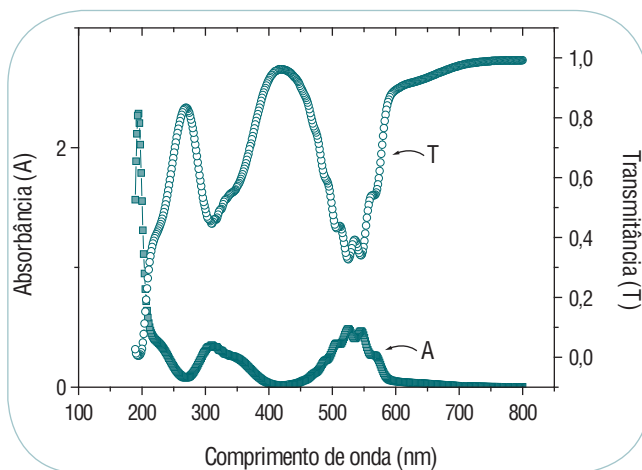


Figura 6 – Espectros de absorção na região do ultravioleta e visível mostrando a absorbância (**A**) e transmitância (**T**) versus o comprimento de onda para uma solução aquosa de $KMnO_4$ 0,001 mol/L.

Fonte: Gondim (2002).



Feixe simples

Existem alguns espectrofotômetros de feixe simples, com detector de arranjo de diodo, o qual faz o espectro completo.

O espectro de absorção eletrônica é obtido usando a técnica de espectroscopia de absorção molecular. O espectro contínuo de absorção, como apresentado nesta Figura 6, é obtido num aparelho de duplo feixe. Entretanto, alguns espectrofotômetros de simples **feixe** apresentam a absorbância ou transmitância em cada comprimento de onda específico.

De forma que o espectro de absorção, tal como apresentado na Figura 6, pode ser obtido manualmente, onde você mesmo constrói o gráfico da absorbância ou transmitância versus λ .

Exemplo 3

Vários espectrofotômetros possuem escalas que são lidas ou em absorbância ou em percentagem de transmitância.

- a) Qual seria a absorbância correspondente a 40% T?
- b) Qual seria a transmitância lida em 0.50 de absorbância?

Resolução:

a) $A = -\log T = \log \frac{1}{T} = \log \frac{1}{0.40} = 0,40$

b) $\log T = -A \therefore T = 10^{-A} = 10^{-0.50} = 0,32$



Atividade 5

Exercício de Fixação

- a) Qual é a absorbância correspondente a 100% T de um determinado composto 1?
- b) Qual seria a transmitância lida em 0,10 de absorbância de um composto 2?
- c) A partir da resposta dos itens a) e b), analise se esses compostos absorvem bastante a radiação eletromagnética.

Lei de Lambert-Beer

Iremos agora estudar a importante **lei de Lambert-Beer**, que relaciona a absorbância com a concentração da amostra, C , sendo expressa por:

$$A = \epsilon b C$$

em que C é expresso geralmente como a concentração molar que tem unidade de mol por litro. O caminho óptico, b , é dado em centímetro e ϵ é a absortividade molar, possuindo unidades de $(mol/L)^{-1} \times cm^{-1}$ ou $L \times cm^{-1} \times mol^{-1}$ e tornando o valor de A adimensional. Os espectros das Figuras 2 e 4, por exemplo, foram obtidos em concentrações, C , fixas das espécies absorventes e em cubetas de caminho ópticos, b , constantes. Como os valores da absorbância, A , varia para cada comprimento de onda, poderemos afirmar que os valores de ϵ também variam com o comprimento de onda. Cada substância possui um valor tabelado de ϵ que é aquele correspondente ao do comprimento de onda de máxima absorbância.

A lei de Lambert-Beer é estritamente seguida apenas quando a radiação é verdadeiramente monocromática, sendo esta uma limitação dessa lei. Um desvio da relação linear entre a concentração da amostra e a absorbância, quando b é constante, ocorre freqüentemente, basicamente por causa de mudanças químicas ou devido à maneira como as medidas de absorbância são feitas. De forma que os desvios da lei de Lambert-Beer podem ser químicos ou instrumentais.

Quando o analito tem concentração baixa ($<0,001 mol/L$), a lei de Lambert-Beer é muito bem aplicada. No entanto, a lei é limitada e não funciona para concentrações acima de $0,01 mol/L$, pois a interação entre as moléculas aumenta com a elevação da concentração, fazendo com que elas alterem a distribuição de carga de sua vizinhança, modificando com isso a capacidade de absorção de radiação de uma determinada molécula.

Exemplo 4

Uma solução contendo $0,05 g/L$ de um determinado composto de coordenação (massa molar = $350 g/mol$) tem uma transmitância de $40,5\%$ em uma cubeta de $1,50 cm$ a $580 nm$. Calcule a absortividade molar desse composto.

Solução

Molaridade = c (concentração simples) / $M.M.$ (massa molar) \therefore Molaridade = $\frac{0,05}{350} mol/L$

$$A = \log \frac{1}{0,405} = 0,393 \therefore A = \epsilon b C = \epsilon \times 1,5(cm) \times \frac{0,05}{350} (mol/L) = 0,393$$

$$\epsilon = \frac{0,393 \times 350}{0,05 \times 1,5} = 1834 (mol/L)^{-1} cm^{-1}$$

Exemplo 5

Uma amostra contida em uma cubeta de $1,00\text{ cm}$ é analisada em um espectrofotômetro, apresentando 80% de transmitância em um determinado comprimento de onda. Se a absortividade dessa substância nesse comprimento de onda é $4.000\text{ cm}^{-1}\text{g}^{-1}\text{L}$, qual é a concentração da substância?

Solução

$$A = \varepsilon bC = \log \frac{1}{T}$$

A percentagem de transmitância é 80%, então, $T = 0,80$; logo:

$$\log \frac{1}{0,80} = 4000\text{cm}^{-1}\text{g}^{-1}\text{L} \times 1,0\text{cm} \times C$$
$$\log 1,25 = 4000\text{g}^{-1}\text{L} \times C \quad \therefore C = \frac{0,10}{4000} = 2,5 \times 10^{-5}\text{g/L}$$

Exemplo 6

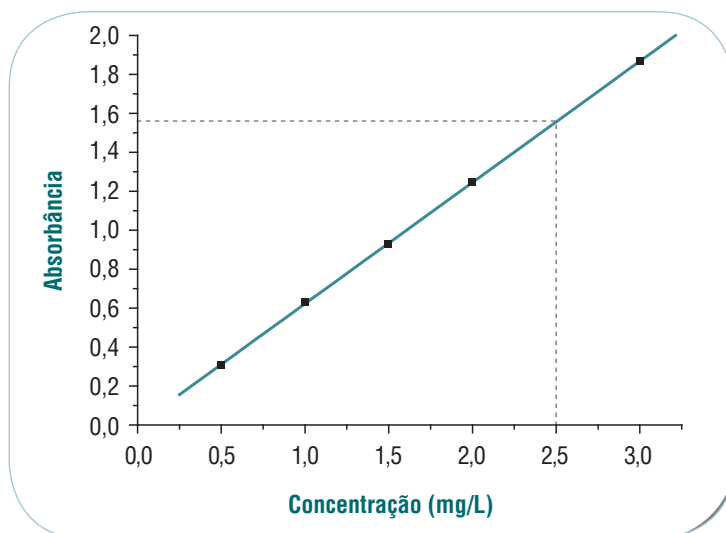
Soluções-padrão de KNO_3 foram preparadas e suas concentrações estão apresentadas na tabela a seguir. O NO_3^- apresenta $\lambda_{\text{max}} = 200\text{ nm}$. A absorbância desse íon nesse comprimento de onda foi medida e está apresentada para cada concentração de nitrogênio nas soluções-padrão de NO_3^- .

Concentração de N nas soluções originais, em ppm	Absorbância, A (células de $1,00\text{ cm}$)
0,5	0,30
1,0	0,65
1,5	0,95
2,0	1,25
3,0	1,90

- a) Construa a curva de calibração usando um papel milimetrado.
- b) Calcule a concentração de nitrogênio de NO_3^- (em ppm) de uma amostra que apresenta $A = 2,5$.

Solução

a)



b) 1,5566 ppm ou $\approx 1,56$ ppm

A aula 6 (Amostragem e tratamento estatístico) da Unidade 3 orienta como fazer uma curva de calibração. Você deve seguir as seguintes orientações básicas de como utilizar a espectroscopia de absorção molecular:

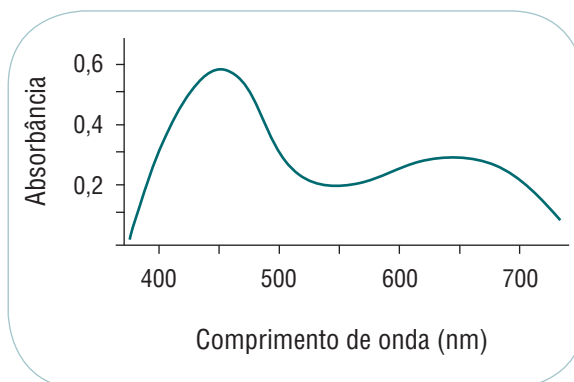
- 1) lembre-se de que a preparação das amostras e as medidas espectroscópicas serão feitas nos laboratórios de Química, portanto, a primeira recomendação consiste numa revisão da aula 1 (Segurança no laboratório e cuidados com o manuseio de produtos químicos) da disciplina Medidas e Transformações Químicas. Nessa aula você terá as **orientações necessárias para realizar um trabalho de laboratório com segurança, limpeza e organização**;
- 2) numa banda de absorção, deve-se **selecionar o pico de absorção** ou o comprimento-de-onda de máxima absorbância (λ_{max}), pois nesse ponto existe uma variação mínima na absorbância quando se percorre o eixo x próximo ao λ_{max} , como também uma maior sensibilidade da medida;
- 3) esta orientação está relacionada à **limpeza e manuseio das cubetas**, as quais devem ser de boa qualidade e devem estar limpas e secas. Consulte Skoog (2002) para conhecer um dos procedimentos de limpeza das cubetas.

Resumo

Você aprendeu que a espectroscopia de absorção molecular na região do ultravioleta e visível é uma técnica baseada na absorção e transmitância seletiva dessa radiação, sendo utilizada principalmente na identificação de substância e na determinação de sua concentração. Identificamos os componentes que constituem os instrumentos de espectroscopia óptica de absorção e os tipos de instrumentos ópticos usados: fotômetro, colorímetro e espectrofotômetro. Você estudou que a espectroscopia de absorção molecular se baseia nas medidas de transmitância (T) e a absorbância (A); como também que a lei de Lambert-Beer relaciona o A com a concentração da amostra, sendo expressa por $A = \epsilon b C$.

Autoavaliação

- 1** Apresente um exemplo de análise química que pode ser feita utilizando os seguintes tipos de instrumentos ópticos para a espectrofotometria de absorção molecular:
 - a)** colorímetro;
 - b)** fotômetro;
 - c)** espectrofotômetro.
- 2** O espectro a seguir foi obtido em uma cubeta de 2,00 cm de largura com uma solução de concentração igual a $2,5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ de uma determinada substância absorvente.



- a) Determine o valor do comprimento de onda de máxima absorbância.
- b) Determine o valor da absorbância no comprimento de onda determinado no item (a).
- c) Determine o valor do ϵ para a substância referida.
- d) Qual o valor da concentração da substância para uma análise realizada nas mesmas condições experimentais, onde a absorbância máxima foi 0,75.

3

Por que a lei de Lambert-Beer não é bem aplicada para soluções com concentração igual a 1 mol/L ?

4

Usando uma cubeta de 2 cm , um composto, de fórmula peso igual a 280, absorve 85,0% da radiação em um determinado comprimento de onda. Calcule sua absorvidade molar nesse comprimento de onda, sabendo que a concentração molar é igual a $20,0\text{ mg/L}$.

5

Utilizando a situação problema do exemplo 1, determine a concentração de nitrogênio (em ppm) de uma amostra que apresenta $A = 1,0$ em 200 nm .

Referências

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 12620**: Águas: determinação de nitrato: métodos do ácido cromotrópico e do ácido fenoldissulfônico. Rio de Janeiro, 1992.

CATALDO, D. A. et al. Rapid colorimetric determination of nitrate in plant tissue by nitration of salicylic acid. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 6, n. 1, p. 71-80, 1975.

GONDIM, J. A. M. **Níveis de poluentes ambientais em águas residenciais nos Bairros Nordeste, Petrópolis e Capim Macio em Natal – RN**. 2002. 90f. Dissertação (Mestrado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2002.

MENDHAM, J. et al. **Análise química quantitativa**: VOGEL. 6. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos - LTC, 2002.

RODIER, J. **L'analyse chimique et physico-chimique de l'eau**. Paris: Dunod, 1981.

_____. **L'analyse de l'eau**. Orleans: Dunod, 1984.

[illegible]

[illegible]

Unidade 6 – Técnicas Instrumentais

Determinação de nitrato em águas utilizando a espectroscopia de absorção na região do visível

Aula

12



Apresentação

Nesta aula, utilizaremos os conceitos que foram aprendidos na aula 11, envolvendo a espectroscopia de absorção molecular na região do UV-visível para realizar um experimento no laboratório, que determina o teor de nitrato (NO_3^-) em água, parâmetro muito importante na qualidade da água para consumo e que tem o seu limite máximo permitido, regulamentado pela **Portaria MS – nº 518, de 25 de março de 2004 do Ministério da Saúde**, que estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade e dá outras providências.

Iremos, ao longo da aula, determinar o teor de nitratos em águas da rede de abastecimento. Portanto, no experimento a ser realizado, você poderá concluir se a água de sua cidade está poluída ou não em relação à quantidade de nitrato máximo. Esperamos que esta aula lhe conscientize sobre a importância da preservação do nosso ambiente, pois só assim garantiremos a saúde do ser humano, uma vez que a contaminação com nitratos está relacionada à falta de saneamento básico.

Objetivos



- 1 Aprender a utilizar um fotômetro.
- 2 Construir uma curva de calibração a partir da utilização de padrões com concentração conhecida de nitratos.
- 3 Determinar o teor de nitrato (NO_3^-) em água proveniente da rede de abastecimento e em água mineral.
- 4 Avaliar se os resultados obtidos estão de acordo com o limite permitido pela legislação atual.

Generalidades

Quando falamos em determinar nitratos em águas, provavelmente você deve pensar na água da rede de abastecimento (torneira), mineral, do rio que abastece a sua cidade, do poço, da lagoa e assim por diante. Geralmente, a água da torneira e a mineral são límpidas (com boa transparência), enquanto que alguns rios e lagoas, por exemplo, podem apresentar-se barrentos ou não transparentes. Nesse sentido, existe um método para se determinar nitratos em águas transparentes, utilizando a espectroscopia de absorção na região do visível. Esse método será descrito a seguir.

Veja que o íon nitrato (NO_3^-) constitui um dos íons mais presentes nas águas de rios, lagos, lençóis freáticos, etc., por causa da sua alta solubilidade em água. Baixas concentrações deste íon são encontradas em águas superficiais, no entanto podem ser observados altos teores de nitratos em águas de alta profundidade.

O nitrato pode ser proveniente da degradação de matéria orgânica, que pode ser procedente do esgoto ou de folhas soltas de árvores, da ação de alguns fertilizantes, adubos e ração animal. Portanto, um alto nível de nitrato na água pode estar relacionado à falta de saneamento básico. O produto final da oxidação da matéria orgânica nitrogenada é o nitrato, ou seja:



Os nitratos presentes nas águas, em alta concentração, podem causar doenças. Segundo a portaria do MS nº. 518/2004, a concentração máxima de nitrato nas águas potáveis usadas no consumo humano é: 10,0 mg/L sob a forma de **N** ou 45,0 mg/L, sob a forma de NO_3^- .



Atividade 1

Pesquisa

Pesquise nas referências recomendadas e na *Internet* para responder às seguintes questões:

- Que doença o ser humano pode apresentar pelo consumo em excesso de Nitratos em águas?
- Qual a importância de se ter uma água sem contaminação de matéria orgânica?
- Qual ação as companhias de fornecimento de água têm realizado para diminuir os níveis de nitratos em água?

Iremos, nesta aula, usar a **espectroscopia de absorção molecular** na determinação de NO_3^- em águas provenientes da rede de abastecimento, que pode ser do laboratório ou de sua casa, como também em águas minerais. Para isso, será utilizado o método do salicilato, o qual é usado também para determinação de nitrato em extratos de solos e plantas. Esse método se baseia na formação, em meio ácido e com aquecimento, dos íons nitrônio (NO_2^+), que reagem com salicilato, em meio básico, formando principalmente um composto nitrobenzólico de cor amarela. O método fornece resultados altamente reprodutíveis na faixa de 0,2 a 16 mg/L N de NO_3^- . A absorção na região do visível em 410nm ou 480nm, do composto nitrobenzólico, é tomada como base nesse método. No entanto, no presente experimento, usaremos $\lambda = 410\text{nm}$.

A concentração da amostra que contém o nitrato é obtida através da curva de calibração. Porém é importante ressaltar que, no gráfico dessa curva, a absorbância é geralmente expressa em função da concentração de nitrogênio no grupo nitrato. A seguir, temos o exemplo 1, que mostra como transformar a concentração do NO_3^- em termos de nitrogênio.

Exemplo 1

Calcule o teor de nitrato relativo a 2.500 mg/L (ppm) de Nitrogênio.

Solução

Sabe-se que, nesta solução, 2,5 g de nitrogênio estão contidos em um litro da solução; como também que a massa molar de N e NO_3^- é 14 e 62 g/mol , respectivamente.

Vamos fazer a regra de três para obter o teor de nitrato:

N		NO_3^-
14 g	—	62 g
2,5 g	—	x g

$$x = \frac{62}{14} \times 2,5 = 4,429 \times 2,5 = 11,073 \text{ g ou } 11.073 \text{ mg}$$

Então, em 1 L, o teor de nitrato é 11.073 ppm de nitrato. Portanto, precisa-se de 11.073 ppm de NO_3^- para produzir 2.500 ppm de nitrogênio.



Calcule o teor de **N**, nitrogênio do nitrato, relativo a 45 ppm de Nitrato.

This image shows a single sheet of white paper with horizontal blue ruling lines. The lines are evenly spaced and run across the width of the page. There are no margins or other markings on the paper.
$$p.p.m. \text{ de nitrato } (NO_3^-) = p.p.m. \text{ de nitrogênio de nitrato} \times 4,429$$

Iremos agora utilizar a técnica analítica espectroscopia de absorção molecular na região do UV-visível na determinação de nitratos (NO_3^-) em água proveniente da rede de abastecimento e água mineral, utilizando o método do salicilato.

Determinação de nitrato pelo método do salicilato

Antes de **iniciar o procedimento** desse experimento, seria melhor que você revisasse novamente a aula 3 (Manuseio de materiais mais usados em um laboratório de Química geral) da disciplina intitulada Medidas e Transformações Químicas. Essa revisão é necessária, já que esse experimento exige que você conheça e saiba manusear a vidraria, além de outros materiais e equipamentos do laboratório de Química. Com isso, não terá dificuldade em manusear os materiais e reagentes a serem utilizados nesse experimento, os quais estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Vidrarias, materiais e equipamentos a serem utilizados no experimento.

Materiais em Geral	Quantidade (unidade)
- Funil de vidro;	2
- Balão volumétrico de 1 L;	1
- Balão volumétrico de 100 mL;	10
- Pipeta graduada de 10 mL;	1
- Béquer de 100 mL;	2 ou 3
- Placa aquecedora a 100°C;	1
- Pipeta volumétrica de 20 mL;	1
- Pisseta com água;	1
- Bureta de 50 mL;	1
- Balão volumétrico de 1000 mL;	3
- Espectrofotômetro com filtro de 410nm;	1
- Cubeta de Quartzo com caminho óptico de 1 cm.	1
Reagentes	Quantidade
- Nitrato de potássio	1,0
- Ácido sulfúrico concentrado, p.a.	1 mL
- Salicilato de sódio	15
- Tartarato duplo de sódio e potássio	8
- Hidróxido de sódio	400

Inicie a prática preparando as soluções dos reagentes que serão usadas neste experimento. A água destilada é o solvente utilizado na obtenção das soluções.

Preparação dos reagentes

- a)** Ácido sulfúrico concentrado, p.a.
- b)** Salicilato de sódio, 1,5%
 - Pesar 15g de salicilato de sódio, dissolver em água e diluir a 1 litro, usando um balão volumétrico.
- c)** Tartarato duplo de sódio e potássio 0,8% + hidróxido de sódio
 - Pesar 400g de hidróxido de sódio p.a. e dissolver em 500 mL de água. Deixar esfriar.
 - Pesar 8,0g de tartarato duplo de sódio e potássio; completar o volume a 1 litro.
- d)** Solução mãe padrão de nitrato de potássio - KNO_3 . Essa solução-padrão é preparada usando um balão volumétrico de 1L, conforme apresentada a seguir:
 - Secar 2,0g de nitrato de potássio p.a. (KNO_3) em estufa a 105 – 110°C, durante 1 hora.
 - Pese exatamente 0,7216 g de KNO_3 e transfira, cuidadosamente, para evitar perdas do material, para o balão de 1L. Essa transferência pode ser feita usando um funil de vidro seco e limpo. Depois, arraste para dentro do balão toda substância que possa ficar impregnada nesse funil, por adicionar pequenas quantidades de água destilada ao mesmo. Essa solução contém 0,100 g/L de nitrogênio (ou 100 ppm).

Exemplo 2

Calcule quantos miligramas por litro de nitrogênio existem em 0,2405 g/L de KNO_3 .

Solução

Este exercício se resolve relacionando as massas das duas substâncias através da regra de três:

$$\begin{array}{l} \text{Em um litro,} \qquad 101 \text{ g de } KNO_3 \text{ — } 14,0 \text{ g de N} \\ \qquad \qquad \qquad 0,2405 \text{ g de } KNO_3 \text{ — } x \text{ g de N} \\ \qquad \qquad \qquad x = 0,0333 \text{ g} = 33,3 \text{ mg} \end{array}$$

Como o volume é de um litro, então existem $33,3 \text{ mg/L}$ (ou $33,3 \text{ ppm}$) de nitrogênio.



Atividade 3

Exercício de Fixação

Calcule quantos gramas de KNO_3 são necessários para se obter 20 ppm de nitrogênio.

Preparo de soluções-padrão de KNO_3

Vamos agora preparar um total de 6 (seis) soluções que serão usadas nas medidas de absorbância e na construção da curva de calibração. Para isso, você irá usar a solução mãe padrão de nitrato de potássio, preparada anteriormente, e realizar as etapas seguintes.

Na bancada do laboratório, coloque seis balões volumétricos de 100 mL limpos e com tampas. Rotule-os com números de 1 a 6 e adicione a eles, utilizando uma pipeta, os volumes da solução mãe padrão de KNO_3 indicados na Tabela 2.

Tabela 2 – Preparo de soluções-padrão

Balões	Volume de solução mãe padrão (mL)	Concentração de N de NO_3^- (ppm)
1	0,50	0,50
2	1,0	1,0
3	1,5	1,5
4	2,0	2,0
5	2,5	2,5
6	3,0	3,0

- Adicione água destilada a cada balão até completar o volume de 100 mL, aferindo os balões. Homogeneíze a solução por inversão e armazene em frascos previamente limpos e secos. Rotule-os. As concentrações finais de nitrogênio de nitrato estão apresentadas na Tabela 2.

Exemplo 3

Calcule a concentração de nitrogênio de nitrato, em ppm, da solução padrão de nº 6, especificada na Tabela 2.

Solução

A solução de nº 6 foi obtida através da diluição da solução-padrão de KNO_3 . Podemos usar, portanto, a expressão de diluição que é:

$$C_1 \times V_1 \text{ (solução concentrada)} = C_2 \times V_2 \text{ (solução diluída)}$$

Como foram retirados 3,0 mL da solução-padrão para preparar 100 mL da solução diluída de nº 6, tem-se que:

$$C_1 \times V_1 = C_2 \times V_2 \therefore 100 \text{ mg/L} \times 3,0 \text{ mL} = C_2 \times 100 \text{ mL}$$

$$C_2 = 3,0 \text{ mg/L} = 3,0 \text{ ppm}$$



Atividade 4

Exercício de Fixação

Determine a concentração de nitrogênio de nitrato, em *ppm*, na solução de nº 5 disposta anteriormente.

Após a preparação das soluções necessárias para determinar o teor de nitrato, é necessário que vocês realizem o procedimento abaixo.

Procedimento analítico

- 1) Pipete uma alíquota de 10 *mL* da amostra para um béquer de 250 *mL* e adicione 1 *mL* da solução do agente corante salicilato de sódio.
- 2) Evapore a solução em um banho-maria à temperatura de 70 a 80° *C* até *secura*.
- 3) Em uma capela com exaustão, adicione cuidadosa e lentamente 2 *mL* de ácido sulfúrico concentrado para se obter um meio ácido e permitir a conversão de NO_3^- à NO_2^+ (íon nitrônio).

- 4) Aguarde por 10 minutos para o arrefecimento da solução à temperatura ambiente e agite ocasionalmente para assegurar total dissolução dos sólidos.
- 5) Em seguida, adicione lentamente 10 *mL* de água destilada, utilizando banho de gelo e aguarde por 5 minutos.
- 6) Adicione 15 *mL* da solução contendo hidróxido de sódio e tartarato duplo de sódio e potássio, que foi adicionado para impedir a formação de hidróxidos insolúveis.
- 7) Transfira para um balão de 100 *mL* e complete com água destilada.
- 8) Após 10 min, transfira a solução para a cela do fotômetro para realizar a leitura.
- 9) Realize o mesmo procedimento na solução do branco que contem todos os reagentes, exceto a amostra, como também as soluções padrão de NO_3^- que foram utilizadas para a obtenção da curva de calibração.

Utilização do fotômetro e construção da curva de calibração

Agora vamos utilizar o fotômetro de absorção seguindo as seguintes etapas:

i. Ajuste do fotômetro

- Ligar o aparelho e permitir um aquecimento durante 20 minutos.
- Ajustar o comprimento de onda desejado (410 *nm*).
- Ajustar o zero, colocando o ponteiro em transmitância zero, sem tubo no instrumento e com a tampa fechada.
- Encher um tubo calibrado ou cubeta com líquido de referência até a metade, colocá-lo no aparelho e fechar a tampa.
- Ajustar a transmitância em 100%.

ii. Construção da curva de calibração

- Obtenha a curva de calibração por medir a absorbância de cada uma das sete soluções-padrão, preparadas anteriormente, no comprimento de onda de 410 *nm*.
- Plote a absorbância do padrão versus a concentração em ppm de nitrogênio de nitrato e obtenha o gráfico dos mínimos quadrados. A curva também pode ser obtida utilizando papel monolog.

- Utilize a concentração molar da solução de KNO_3 e o caminho óptico da cubeta para calcular, usando a lei de Beer, a absortividade molar do KNO_3 em $410nm$.

iii. Leitura da amostra

- Faça a leitura da absorbância da amostra.
- Obtenha, a partir do gráfico feito anteriormente, a concentração de nitrogênio de nitrato na amostra, a qual deve corresponder a sua absorbância no gráfico. Como você partiu de $10 mL$ da amostra original e a mesma foi diluída para $100 mL$, significa que a concentração inicial de nitrogênio de nitrato é 10 vezes aquela encontrada através da curva de calibração.

Cuidados necessários no uso do fotômetro

- 1) Reajustar a transmitância a 100% cada vez que for mudado o comprimento de onda.
- 2) Antes de passar para outro comprimento de onda, girar o botão controle de luz em sentido anti-horário.
- 3) Quando se operar em um comprimento de onda fixo durante um longo período, verificar ocasionalmente o ajuste em 100%.
- 4) Os tubos calibrados ou cubetas devem ser manuseados com cuidado para não riscá-los.
- 5) Os tubos calibrados devem ser lavados com detergente comum, enxaguados com água destilada e secos na estufa.

Resumo

Um alto nível de nitrato na água pode estar relacionado à falta de saneamento básico, podendo causar doenças. Nós aprendemos nesta aula a usar o método da espectroscopia de absorção molecular na determinação de NO_3^- em águas provenientes da rede de abastecimento e de águas minerais. Você aprendeu a determinar a concentração da amostra que contém o nitrato através da curva de calibração, a qual foi expressa em função da concentração de nitrogênio do grupo nitrato. No procedimento experimental, nós preparamos um total de seis soluções-padrão de nitrato de potássio que foram usadas nas medidas de absorbância e na construção da curva de calibração.

Autoavaliação

1

A partir do experimento sobre “Determinação de nitrogênio de nitrato em águas”, responda: qual a massa em microgramas de nitrogênio proveniente do nitrato?

2

A curva de calibração que você fez no experimento, apresentado nesta aula, segue perfeitamente a lei de Beer?

3

Escreva um relatório sobre o experimento “Determinação de nitrogênio de nitratos utilizando a espectroscopia de absorção na região do visível”, realizado por você. Esse relatório deve conter os itens descritos a seguir.

- Introdução: tópico que faz uma abordagem geral sobre o experimento e o seu objetivo.
- Fundamentação teórica: pesquisa bibliográfica referente ao tema.
- Parte experimental: na qual serão descritos a procedência dos reagentes, a preparação das soluções, o procedimento experimental na realização das medidas de absorbância e todos os detalhes pertinentes ao experimento.
- Resultados e discussão: item em que você irá apresentar os resultados obtidos, incluindo a resposta das auto-avaliações de 1 até 3, que você fez anteriormente, e os comentários gerais e específicos sobre eles; faça uma discussão desses resultados, relatando se os valores determinados de **N** ou **NO₃⁻** nas águas analisadas estão dentro do intervalo aceitável para a água potável.
- Conclusão.
- Referências: citar todas as fontes utilizadas no experimento e outras que você tenha utilizado nessa prática.

Referências

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA – ANVISA. Disponível em: <<http://www.anvisa.gov.br>>. Acesso em: 27 maio 2008.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 12620**: Águas: determinação de nitrato: métodos do ácido cromotrópico e do ácido fenoldissulfônico. Rio de Janeiro, 1992.

BRASIL. Ministério da saúde. Disponível em: <<http://portal.saude.gov.br/saude/>>. Acesso em: 27 maio 2008.

CATALDO, D. A. et al. Rapid colorimetric determination of nitrate in plant tissue by nitration of salicylic acid. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 6, n. 1, p. 71-80, 1975.

GONDIM, J. A. M. **Níveis de poluentes ambientais em águas residenciais nos Bairros Nordeste, Petrópolis e Capim Macio em Natal – RN**. 2002. 90f. Dissertação (Mestrado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2002.

MENDHAM, J. et al. **Análise química quantitativa**: VOGEL. 6. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos - LTC, 2002.

RODIER, J. **L'analyse chimique et physico-chimique de l'eau**. Paris: Dunod, 1981.

_____. **L'analyse de l'eau**. Orleans: Dunod, 1984.

SCHEINER, D. A modified version of the sodium salicylate method for analysis of wastewater nitrates. **Water Research**, v. 8, n. 10, p. 835-840, 1974.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 5. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1996.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental**. 5. ed. São Paulo: Bookman, 2002.

YANG, E.J. et al. A simple spectrophotometric determination of nitrate in water, resin and soil extracts. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, n. 62, p. 1108-1115, 1998.

[illegible]

Unidade 6 - Técnicas Instrumentais

Potenciometria

Aula

13



Apresentação

Nas aulas 11 (Espectroscopia de absorção molecular na região do uv-visível) e 12 (Determinação de nitrato em águas utilizando a espectroscopia de absorção na região do visível) desta unidade, você estudou os fundamentos da espectroscopia de absorção na região do uv-visível e sua aplicação na determinação de nitrato. Nesta aula, você estudará um outro método instrumental de análise, classificado de eletroanalítico, e denominado **Potenciometria**. Uma das principais aplicações desse método consiste na determinação do potencial hidrogeniônico (pH) em diferentes constituintes, sendo também um importante parâmetro avaliado no controle de qualidade da água.

Objetivos

- 1 Aprender os princípios básicos da Potenciometria.
- 2 Diferenciar os tipos de eletrodos de referência.
- 3 Entender o funcionamento de um eletrodo de membrana vidro para medição do pH de diferentes substâncias.
- 4 Construir uma curva de titulação.
- 5 Calibrar um pH metro e determinar os diferentes pH (potencial hidrogeniônico) de amostras do cotidiano.





Generalidades

Agora, iremos discutir alguns conceitos envolvendo uma das Técnicas Eletroanalíticas mais utilizadas nos laboratórios de todo o mundo, denominada Potenciometria. Nesse sentido, assuntos como eletrodo de referência, eletrodo indicador, medidor de pH e titulação potenciométrica serão abordados. Ao término do conteúdo teórico, será realizado um experimento, no qual será mostrado o procedimento para calibrar um pH metro e determinar o pH em diferentes amostras que fazem parte do nosso dia-a-dia.

Na aula 4 (Transformações químicas) da disciplina Medidas e Transformações Químicas, são apresentados exemplos de método de balanceamento de equações químicas, utilizando a transferência de elétrons. Na referida aula, foram abordados conceitos sobre reação de oxidação-redução, número de oxidação, agente oxidante e agente redutor. Além disso, foi possível complementar essas informações na aula 13 (Volumetria de oxi-redução) da mesma disciplina, na qual foi introduzido procedimentos analíticos utilizados com base nesses tipos de reação. Na unidade 4 desta nossa disciplina, discutimos conceitos importantes para entendermos a construção de uma curva de titulação a partir de uma reação de óxido-redução, utilizando informações de potencial de redução, cálculo do potencial padrão do eletrodo (E) e potencial de meia-célula eletroquímico determinado pela Equação de Nernst. É importante também revisar a aula 2 (Força dos ácidos e das bases), da disciplina Diversidade Química do Ambiente, principalmente no que se refere à definição de pH . Tais conteúdos deverão ser bem consolidados antes de iniciarmos o assunto que envolve a Potenciometria.

A seguir, vamos fornecer o conceito de potencial de meia célula:

Potencial de meia-célula eletroquímico é medido em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio.

Considerações gerais sobre Potenciometria

Os métodos potenciométricos de análises baseiam-se na medida do potencial de células eletroquímicas sem o consumo apreciável de corrente. Há cerca de um século, as técnicas potenciométricas têm sido utilizadas para localizar o ponto final de titulações. Em métodos mais recentes, as concentrações das espécies iônicas são medidas diretamente a partir do potencial de eletrodos e membranas seletivas a íons. Dentre as aplicações utilizando-se medidas potenciométricas é possível citar a determinação de pH de muitos produtos comerciais, determinação em laboratórios clínicos de gases sanguíneos como importantes indicadores no diagnóstico de doenças, monitoramento de efluentes a partir da determinação do potencial hidrogeniônico, como também de poluentes, determinação de dióxido de carbono (CO_2) em água do mar pelos oceanógrafos. Além disso, a técnica possibilita a realização de estudos fundamentais para determinar constantes de equilíbrio termodinâmicas, tais como K_a (constante de acidez), K_b (constante de basicidade) e K_{ps} (constante do produto de solubilidade). A Potenciometria é também uma técnica bastante utilizada nos ensaios envolvendo titulação ácido-base, de precipitação, complexométrica e de óxido-redução. No experimento a ser realizado no laboratório, você será capaz de calibrar um pH metro e determinar o pH de diferentes amostras presentes no nosso cotidiano.



Atividade 1

Pesquisa

Com base nesta aula e em outras fontes, pesquise e identifique as diferentes aplicações da Potenciometria.



Componentes de uma célula eletroquímica

Como dito anteriormente, uma parte importante dos métodos potenciométricos provém da medida do potencial das células eletroquímicas. A célula eletroquímica, por sua vez, pode ser representada por:

Eletrodo de referência | **ponte salina** | **solução do analito** | **eletrodo indicador**

E_{ref} E_j E_{ind}

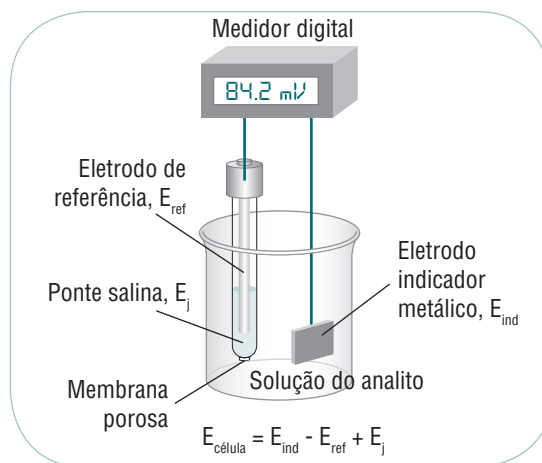


Figura 1 – Célula para determinações potenciométricas

Fonte: Skoog et al (2006).

Eletrodo de referência

O eletrodo de referência é uma meia-célula com um potencial de eletrodo exatamente conhecido, E_{ref} , independente da concentração do analito ou de outro íon presente na solução em estudo. Pode ser um eletrodo padrão de hidrogênio (*EPH*), embora este seja de uso e manutenção problemáticos, conforme discussão prévia na unidade 4 desta disciplina. Um eletrodo de referência ideal tem um potencial exatamente conhecido, constante e completamente insensível à composição do analito. Além disso, esse eletrodo deve ser robusto, fácil de construir e deve manter um potencial constante mesmo com a passagem de correntes. Na sequência, serão apresentados tipos de eletrodos de referência.

a) Eletrodos de referência de calomelano

Um eletrodo de referência de calomelano (Figura 2) deve ser representado esquematicamente como



A letra x representa a concentração de cloreto de potássio na solução em mol/L .

As concentrações de cloreto de potássio (KCl), comumente empregadas em eletrodos de referência de calomelano, são $0,1 \text{ mol/L}$, $1,0 \text{ mol/L}$ e saturado (cerca de $4,6 \text{ mol/L}$).

O eletrodo de calomelano saturado (*ECS*) é o mais amplamente utilizado porque pode ser facilmente preparado. Sua principal desvantagem é que ele é mais dependente da temperatura que os eletrodos que empregam soluções $0,1$ e $1,0 \text{ mol/L}$.

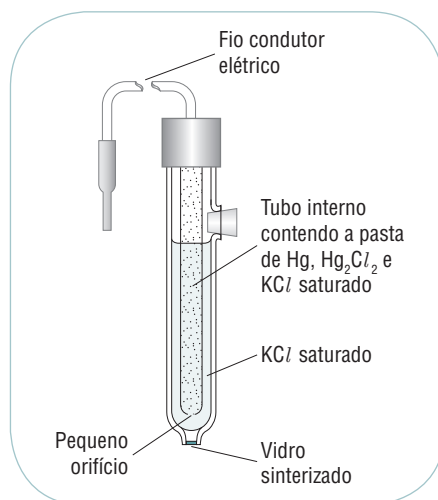
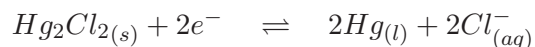


Figura 2 – Eletrodo de referência de calomelano

Fonte: Skoog et al (2006).

O termo “saturado” no eletrodo de calomelano saturado refere-se à concentração de KCl e não à concentração do calomelano.

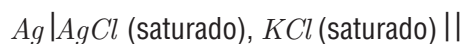
Reação do eletrodo na meia-célula de calomelano



b) Eletrodos de referência de prata/cloreto de prata

Talvez tão importante como o eletrodo de calomelano seja o eletrodo de prata-cloreto de prata (Figura 3). Esse eletrodo é um fio de prata ou de platina coberto com prata, em que foi depositado eletroliticamente uma camada fina de cloreto de prata mergulhado em uma solução de cloreto de potássio de concentração conhecida, saturada com cloreto de prata. Isso ocorre pela adição de duas ou três gotas de nitrato de prata $0,1 \text{ mol/L}$ à solução.

Um eletrodo de referência de prata/cloreto de prata deve ser representado esquematicamente como:



Os eletrodos de prata/cloreto de prata de vários tamanhos e formas estão disponíveis comercialmente.

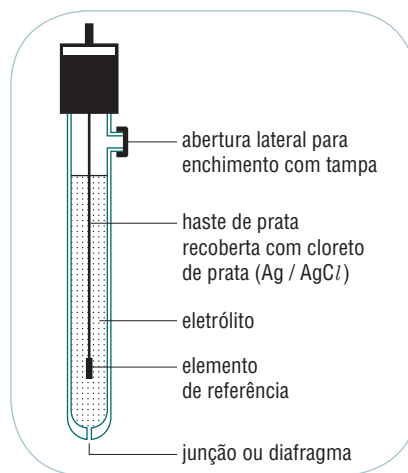
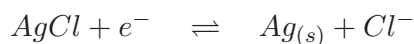


Figura 3 – Eletrodo de referência de prata/cloreto de prata

Fonte: <<http://www.dec.ufcg.edu.br/saneamento/Image293.gif>>.

Acesso em: 28 maio 2008.



Descreva ou defina brevemente um eletrodo de referência e identifique a desvantagem de um eletrodo de calomelano saturado.

[illegible]

Eletrodo indicador

Um eletrodo indicador ideal responde de forma rápida e reprodutível a variações na concentração de um analito ou grupo de analitos iônicos. Os eletrodos indicadores são de três tipos: metálicos, de membrana e baseados em transistores de efeito de campo seletivo a íons. Nesta aula, iremos direcionar os ensinamentos para o eletrodo combinado de vidro, constituído de um eletrodo de referência prata/cloreto de prata e um eletrodo indicador de vidro, caracterizado como um eletrodo do tipo membrana muito utilizado nos procedimentos analíticos, principalmente, em relação à determinação do potencial hidrogeniônico (pH) em diferentes tipos de amostras.

Medidas potenciométricas do pH com o eletrodo combinado de vidro

Por muitos anos, o método mais conveniente para determinar o pH tem envolvido medidas do potencial que se desenvolve através de uma fina membrana de vidro que separa duas soluções com diferentes concentrações de íon hidrogênio. O fenômeno no qual a medida se baseia foi primeiramente descrito em 1906.

O eletrodo de vidro é, inquestionavelmente, o eletrodo indicador mais importante para os íons hidrogênio. Seu funcionamento baseia-se no fato de que quando a membrana de vidro está imersa em uma solução, o potencial da membrana é função linear da concentração de íons hidrogênio na solução. É muito simples de utilizar, além de sofrer poucas interferências se comparado a outros eletrodos sensíveis ao pH .

A utilidade do pH como uma medida de acidez e alcalinidade de meios aquosos, a ampla disponibilidade comercial dos eletrodos de vidro e a proliferação relativamente recente de pH metros com eletrônica de estado sólido de baixo preço caracterizam as medidas potenciométricas de pH , que é a técnica analítica mais comum em toda a ciência.

O eletrodo de vidro combinado (Figura 4) é o mais utilizado para medida de pH porque seu potencial não é afetado pela presença de agentes oxidantes e redutores e pode ser operado numa larga faixa de pH . É um bulbo construído em vidro especial contendo uma solução de concentração fixa (0,1 ou 1 mol/L) de ácido clorídrico (HCl) ou uma solução tamponada de cloreto em contato com o eletrodo de referência interno, normalmente constituído de prata

revestida de cloreto de prata (Figura 5), que assegura um potencial constante na interface da superfície interna do sensor com o eletrólito. O vidro pode ser constituído de silicatos de Li^+ e Ba^{2+} em vez de Na^+ e Ca^{2+} , o que torna o eletrodo mais seletivo aos íons H^+ . O sensor do eletrodo, situado na extremidade do bulbo, é constituído por uma membrana de vidro, que hidratada forma uma camada de gel externa, seletiva, de íon hidrogênio. Quando colocados em solução aquosa, os cátions da membrana de vidro são trocados por íons H^+ , formando uma camada de sílica ricamente hidratada de cerca de 500 \AA de espessura. Uma diferença de potencial elétrico desenvolve-se através da membrana de vidro, sendo função da atividade do íon hidrogênio na solução.

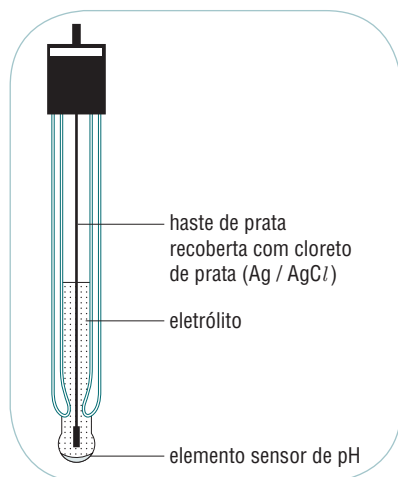


Figura 4 – Eletrodo de vidro combinado para medição de pH

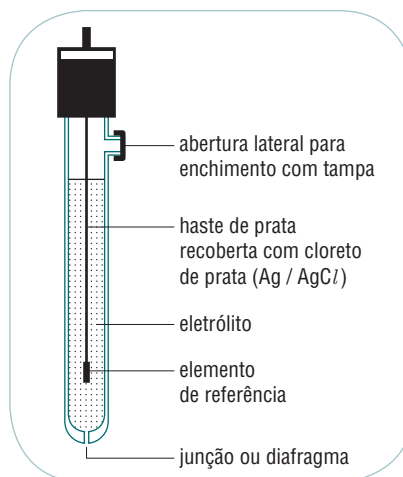


Figura 5 – Eletrodo de referência de prata/cloreto de prata

Fonte: <<http://www.dec.ufcg.edu.br/saneamento/Image293.gif>>. Acesso em: 27 maio 2008.

É extremamente importante que o pH seja definido de uma maneira que seja facilmente reproduzido em vários momentos e em vários laboratórios ao redor do mundo. A definição operacional de pH endossada pelo Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia Norte-Americano (NIST), organizações similares em outros países e pela IUPAC (União Internacional da Química Pura e Aplicada), baseia-se na calibração direta do medidor com soluções padrão (tampões) cuidadosamente prescritas, seguida pela determinação potenciométrica do pH em soluções desconhecidas.

Uma das coisas mais notáveis sobre o pH é que ele pode ser facilmente medido usando-se um instrumento chamado medidor de pH (Figura 6). Um sistema de eletrodo sensível à concentração de íon hidrogênio numa solução é primeiro mergulhado numa solução de pH conhecido para calibrar o instrumento. Uma vez calibrado, o aparelho pode então ser usado para medir o pH de qualquer outra solução simplesmente pela imersão de eletrodos dentro dela. Métodos de pH mais modernos são capazes de determinar valores de pH para mais ou menos 0,01 unidade de pH e os instrumentos de pesquisa de grau num alcance de pH entre 0,0 e 14,0 são capazes de precisão muito maior.



Figura 6 – Modelo de *pH*metro

Fonte: <www.ufpa.br/quimicanalitica/potenciometria/htm>. Acesso em: 27 maio 2008.



Atividade 3

Pesquisa

Utilize a *Internet* para encontrar *sites* sobre fabricantes de *pH*metros e descreva as notas de aplicações ou boletins relacionados à utilização desse equipamento.

Titulação potenciométrica

Além da medida do potencial hidrogeniônico (*pH*), a partir do uso de um eletrodo combinado de vidro, a titulação potenciométrica constitui uma das principais aplicações da Potenciometria e envolve medidas do potencial de um eletrodo indicador adequado em função do volume do titulante, sendo possível verificar uma variação rápida no potencial (*E*) próximo do ponto de equivalência. Essas titulações fornecem dados mais confiáveis em relação àqueles gerados por titulações que empregam indicadores químicos e elas são particularmente úteis com soluções coloridas ou turvas. Elas podem ser realizadas de forma manual ou automatizada, uma vez que vários fabricantes já disponibiliza tituladores no comércio, sendo facilmente operado pelo analista que adiciona uma amostra ao frasco de titulação e aperta um botão para iniciar a titulação. O instrumento adiciona o titulante, registra o potencial *versus* o volume e analisa os dados para determinar a concentração da solução desconhecida. Por outro lado, as titulações potenciométricas manuais sofrem a desvantagem de consumirem mais tempo que aquelas envolvendo indicadores. Nas Figuras 7 e 8, são mostrados um aparato para a realização de uma titulação potenciométrica manual e automática, respectivamente.

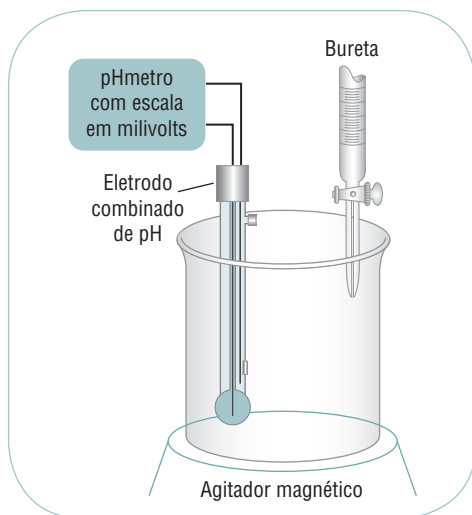


Figura 7 – Aparato para titulação potenciométrica manual

Fonte: Skoog et al (2006)



Figura 8 – Aparato para titulação potenciométrica automática

Fonte: <www.ufpa.br/ccen/potenciometria/quimica/htm>.

Acesso em: 27 maio 2008.

Detecção do ponto final

Diversos métodos podem ser utilizados para determinar o ponto final de uma titulação potenciométrica. O mais simples envolve um gráfico direto do potencial (E) em função do volume do reagente (Figura 9) construído a partir da titulação potenciométrica de $2,433 \text{ mol}$ de cloreto com nitrato de prata $0,1000 \text{ mol/L}$. A Tabela 1 apresenta os dados obtidos na titulação potenciométrica do cloreto com o nitrato de prata, que são potenciais em função da adição da solução de AgNO_3 , como também a primeira e segunda derivada dessa curva.

A Figura 9 foi construída a partir dos dados apresentados na Tabela 1 a seguir.

Tabela 1 – Dados obtidos na titulação potenciométrica do cloreto com o nitrato de prata

Volume de AgNO_3 , mL	E vs. ECS, V	$\Delta E/\Delta V$, V/mL	$\Delta^2 E/\Delta V^2$, V^2/mL^2
5,00	0,062		
15,00	0,085	0,002	
20,00	0,107	0,004	
22,00	0,123	0,008	
23,00	0,138	0,015	
23,50	0,146	0,016	
23,80	0,161	0,050	
24,00	0,174	0,065	

24,10	0,183	0,09	
24,20	0,194	0,11	2,8
24,30	0,233	0,39	4,4
24,40	0,316	0,83	- 5,9
24,50	0,340	0,24	- 1,3
24,60	0,351	0,11	- 0,4
24,70	0,358	0,07	
25,00	0,373	0,050	
25,50	0,385	0,024	
26,00	0,396	0,022	
28,00	0,426	0,015	

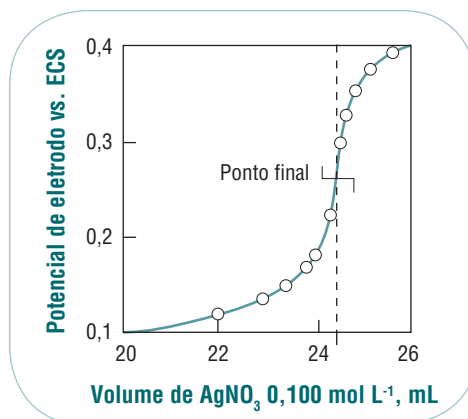


Figura 9 – Curva de titulação potenciométrica

Fonte: Skoog et al (2006).



Atividade 4

Exercício de Fixação

Reproduza o gráfico representado na Figura 9, a partir da utilização dos dados da Tabela 1, fazendo uso de um editor de gráfico.

Uma segunda abordagem para a detecção do ponto final consiste em calcular a variação do potencial por unidade do titulante ($\Delta E/\Delta V$). Ou seja, é possível estimar a primeira derivada numérica da curva de titulação. Um gráfico dos dados da primeira derivada, em função do volume médio V , produz uma curva com um máximo que corresponde ao ponto de inflexão, como mostrado na Figura 10. Esse ponto fica em torno de 24 mL de AgNO₃.

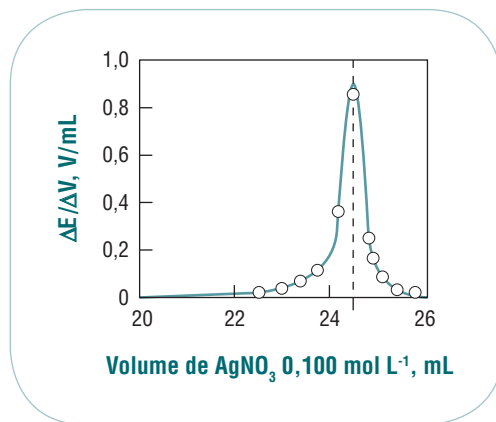


Figura 10 – Curva da primeira derivada

Fonte: Skoog et al (2006).

Já a Figura 11 mostra a segunda derivada dos dados referentes à titulação potenciométrica, indicando mais uma possibilidade de determinação do ponto de equivalência, conforme mostrado anteriormente nas Figuras 9 e 10. O ponto no qual a segunda derivada passa pelo zero é o ponto de inflexão, que é tomado como ponto final da titulação, o qual pode ser localizado de maneira bastante precisa. É importante salientar que em muitas situações a determinação do ponto final de titulação utilizando os diferentes tipos de gráficos é realizada com sucesso quando for evidenciado que a curva de titulação é simétrica nas proximidades do ponto de equivalência e que a inflexão da curva corresponda a esse ponto. Essa consideração é válida se o analito e o titulante reagirem em uma razão 1:1.

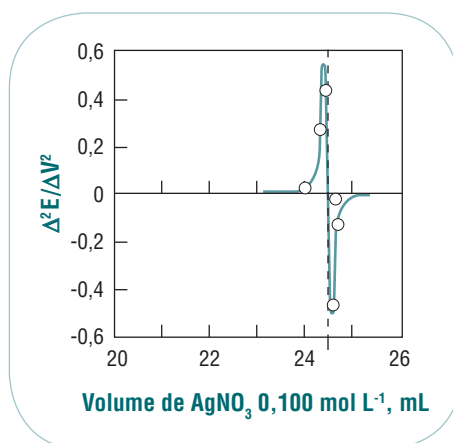


Figura 11 – Curva da segunda derivada

Fonte: Skoog et al (2006).

Um valor numérico aproximado da constante de dissociação de ácidos ou bases fracos pode ser estimado a partir de curvas de titulação potenciométricas. Essa grandeza pode ser calculada a partir do *ph* em qualquer ponto ao longo da curva, porém, um ponto muito conveniente é o ponto de meia-titulação.



Atividade 5

Pesquisa

Após entender como é realizada uma titulação potenciométrica, pesquise e apresente dois exemplos envolvendo esse tipo de titulação?

Experimento 1

Aprendendo a calibrar um pHmetro e a determinar o pH em amostras que podem estar presentes no seu cotidiano

Para a realização do experimento, não esqueça de utilizar os *EPIs* (Equipamentos de Proteção Individual), como bata, luva e óculos de proteção. É importante seguir todos os cuidados necessários ao manuseio de reagentes, vidrarias e materiais existentes no laboratório, conforme você estudou na disciplina Medidas e Transformações Químicas.

Os equipamentos, materiais e reagentes que serão utilizados na realização do experimento estão relacionados nas Tabelas 2, 3 e 4, respectivamente.

Tabela 2 – Materiais utilizados

Material	Capacidade	Quantidade
Bastão de vidro	—	01
Béquer	100 mL	02
Béquer	250 mL	01
Pisseta	—	01

Tabela 3 – Equipamentos

Equipamento	Capacidade	Quantidade
pHmetro	—	01
Destilador	—	01
Capela de exaustão	—	01

Tabela 4 – Amostras

Reagentes em solução
Água destilada
Água mineral
Refrigerante
Leite
Leite de magnésia
Solução-tampão pH 4
Solução-tampão pH 7
Suco de laranja
Vinagre

1) Procedimento para calibração do pH metro

Antes de usar um pH metro (medidor de pH), estude o manual de instruções que faz parte do equipamento e prepare as soluções para realização da calibração, deixando-as à disposição para uso.

- a)** Ligue o aparelho e deixe-o aquecer. Geralmente, esse processo é muito rápido nos equipamentos atuais em função da natureza do circuito eletrônico.
- b)** Se o instrumento estiver equipado com um controle de temperatura automático, lave um béquer com capacidade para 100 mL com a solução pH 4, encha-o com uma pequena quantidade dessa solução e mergulhe o sensor de temperatura.
- c)** Coloque o eletrodo de vidro combinado no mesmo béquer e, se for o caso, ajuste o instrumento para a leitura de pH 7.
- d)** Ajuste a leitura do medidor com o valor conhecido do pH da solução padrão.
- e)** Remova o eletrodo, lave-os com água destilada, retire o excesso de água no eletrodo levemente com papel absorvente sem friccionar.
- f)** Repita o procedimento, colocando a solução padrão de pH 7. Faça a medida e ajuste o controle até acertar o valor correto.
- g)** Repita o procedimento (e) e, em seguida, coloque o eletrodo na solução-tampão pH 4 para confirmar se a leitura está correta. Em caso contrário, repita o procedimento de calibração.
- h)** Se a calibração for satisfatória, lave os eletrodos com água destilada e coloque-os na solução teste (amostra) contida em um béquer. Leia o pH da solução.
- i)** Remova o eletrodo, lave-o com água destilada e deixe-o em repouso em água destilada.



Atividade 6

Pesquisa

Pesquise nas referências recomendadas e na *Internet* sobre os diferentes tipos de solução-tampão utilizadas para realizar a calibração de um *pH*metro.

2) Procedimento para determinação do *pH* das diferentes amostras

Após a calibração adequada do *pH*metro, separe as amostras relacionadas a seguir na Tabela 5 e faça a leitura de cada uma delas anotando o valor do *pH* na respectiva tabela. No intervalo de cada medida, é necessário lavar o eletrodo com o uso de água destilada e umedecê-lo com papel absorvente para retirar o excesso de água no eletrodo, tendo o devido cuidado para não realizar nenhum atrito.

Tabela 5 – Resultados da leitura do *pH*

Amostras	Valor do <i>pH</i>
Água destilada	
Água mineral	
Refrigerante	
Leite	
Leite de magnésia	
Suco de laranja	
Vinagre	

Resumo

Nesta aula, vimos que a Potenciometria é uma das técnicas eletroanalíticas mais utilizadas mundialmente, principalmente, nas aplicações envolvendo a determinação do potencial hidrogeniônico (*pH*) e titulações potenciométricas manuais ou automatizadas. Foi possível conhecer os principais tipos de eletrodos de referência, como também entender o funcionamento de um eletrodo combinado de vidro. Determinar o ponto final da titulação a partir da obtenção de uma curva de titulação (E versus Volume do titulante), como também a partir do uso da primeira e segunda derivada. No experimento realizado no laboratório, foi possível aprender como calibrar um *pH*metro e determinar o *pH* de diferentes constituintes presentes no cotidiano, como amostras de água destilada e mineral, coca-cola, leite, leite magnésia, suco de laranja e vinagre.

Autoavaliação

1

Descreva ou defina brevemente:

- a) o que caracteriza a Potenciometria;
- b) eletrodo de referência;
- c) eletrodo indicador.

2

Identifique uma limitação da titulação potenciométrica

3

Em função da chuva retirar os poluentes do ar, os rios de muitas partes do mundo estão experimentando mudanças no pH . No estado de São Paulo, na água de um rio foi encontrada uma concentração de íons de hidrogênio de $3,2 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$. Quais são os valores calculados do pH e do pOH na água do rio? A água está ácida ou básica?

4

Explique a variação encontrada nos dados de pH das diferentes amostras.

5

Considerando a Portaria MS nº 518/2004 do Ministério da saúde, mostre se o resultado de pH obtido para as águas da rede de abastecimento e mineral está em conformidade com a resolução.

Referências

BACCAN, N. et al. **Química analítica quantitativa elementar**. São Paulo: Edgard Blucher, 1995.

BRADY, J. E.; RUSSEL, J. W.; HOLUM, J. R. **A matéria e suas transformações**. 3. ed. Rio de Janeiro: LTC editora, 2003. v 2.

BRASIL. Ministério da saúde. Disponível em: <<http://portal.saude.gov.br/saude/>>. Acesso em: 18 out. 2007.

CECCHI, H. M. **Fundamentos teóricos e práticos em análise de alimentos**. 2. ed. São Paulo: Ed.Unicamp, 2003.

VINADÉ, M. E. C.; VINADÉ, E. R. C. **Métodos espectroscópicos de análise quantitativa**. Santa Maria: Editora UFSM, 2005.

Anotações

[illegible]

[illegible]

This image shows a single page of white paper with horizontal blue lines. The lines are evenly spaced and run across the width of the page, typical of notebook paper or a document template. There are no margins, text, or other markings on the page.

[illegible]

[illegible]

Esta edição foi produzida em **mês de 2012** no Rio Grande do Norte, pela Secretaria de Educação a Distância da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (SEDIS/UFRN). Utilizando-se Helvetica Lt Std Condensed para corpo do texto e Helvetica Lt Std Condensed Black títulos e subtítulos sobre papel offset 90 g/m².

Impresso na nome da gráfica

Foram impressos **1.000** exemplares desta edição.

SEDIS Secretaria de Educação a Distância – UFRN | CampusUniversitário
Praça Cívica | Natal/RN | CEP 59.078-970 | sedis@sedis.ufrn.br | www.sedis.ufrn.br



Ministério
da Educação

