



Química

Fundamentos de Química Analítica Quantitativa

Nadja Maria Sales de Vasconcelos



Geografia



História



Educação
Física



Química



Ciências
Biológicas



Artes
Plásticas



Computação



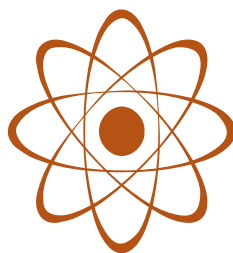
Física



Matemática



Pedagogia



Química

Fundamentos de Química Analítica Quantitativa

Nadja Maria Sales de Vasconcelos

2ª edição

Fortaleza - Ceará



2019



Geografia



História



Educação
Física



Química



Ciências
Biológicas



Artes
Plásticas



Computação



Física



Matemática



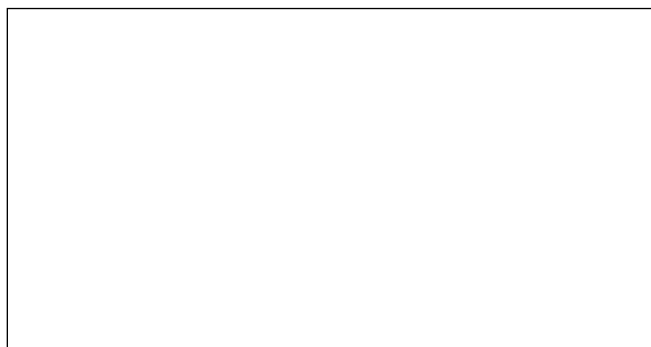
Pedagogia

Copyright © 2019. Todos os direitos reservados desta edição à UAB/UECE. Nenhuma parte deste material poderá ser reproduzida, transmitida e gravada, por qualquer meio eletrônico, por fotocópia e outros, sem a prévia autorização, por escrito, dos autores.

Editora Filiada à



Presidente da República Jair Messias Bolsonaro	Conselho Editorial Antônio Luciano Pontes
Ministro da Educação Abraham Bragança de Vasconcellos Weintraub	Eduardo Diatahy Bezerra de Menezes
Presidente da CAPES Abilio Baeta Neves	Emanuel Ângelo da Rocha Fragoso
Diretor de Educação a Distância da CAPES Carlos Cezar Modernel Lenuzza	Francisco Horácio da Silva Frota
Governador do Estado do Ceará Camilo Sobreira de Santana	Francisco José Camelo Parente
Reitor da Universidade Estadual do Ceará José Jackson Coelho Sampaio	Gisafran Nazareno Mota Jucá
Vice-Reitor Hidelbrando dos Santos Soares	José Ferreira Nunes
Pró-Reitora de Graduação Marcília Chagas Barreto	Liduina Farias Almeida da Costa
Coordenador da SATE e UAB/UECE Francisco Fábio Castelo Branco	Lucili Grangeiro Cortez
Coordenadora Adjunta UAB/UECE Eloísa Maia Vidal	Luiz Cruz Lima
Diretor do CCT/UECE Luciano Moura Cavalcante	Manfredo Ramos
Coordenadora da Licenciatura em Química Evanise Batista Frota	Marcelo Gurgel Carlos da Silva
Coordenadora de Tutoria e Docência da Licenciatura em Química Solange de Oliveira Pinheiro	Marcony Silva Cunha
Editor da EdUECE Erasmus Miessa Ruiz	Maria do Socorro Ferreira Osterne
Coordenadora Editorial Rocylânia Isídio de Oliveira	Maria Salete Bessa Jorge
Projeto Gráfico e Capa Roberto Santos	Silvia Maria Nóbrega-Therrien
Diagramador Francisco José Saraiva	
	Conselho Consultivo Antônio Torres Montenegro (UFPE)
	Eliane P. Zamith Brito (FGV)
	Homero Santiago (USP)
	Ieda Maria Alves (USP)
	Manuel Domingos Neto (UFF)
	Maria do Socorro Silva Aragão (UFC)
	Maria Lírida Callou de Araújo e Mendonça (UNIFOR)
	Pierre Salama (Universidade de Paris VIII)
	Romeu Gomes (FIOCRUZ)
	Túlio Batista Franco (UFF)



Editora da Universidade Estadual do Ceará – EdUECE
Av. Dr. Silas Munguba, 1700 – Campus do Itaperi – Reitoria – Fortaleza – Ceará
CEP: 60714-903 – Fone: (85) 3101-9893
Internet: www.uece.br – E-mail: eduece@uece.br
Secretaria de Apoio às Tecnologias Educacionais
Fone: (85) 3101-9962

Sumario

Apresentação	5
Capítulo 1 – Introdução.....	7
1. Química e Química Analítica	9
2. Análise Qualitativa e Análise Quantitativa	11
3. Classificação da Análise Quantitativa	12
4. Classificação dos Métodos Quantitativos de Análise.....	12
5. Exatidão e Precisão.....	13
6. Sensibilidade, Seletividade, Limite de Detecção	14
7. Etapas da Análise Quantitativa	15
8. Expressão da Concentração de Soluções e do Analito.....	17
Capítulo 2 – Erros e Tratamento Estatístico de Resultados Analíticos.....	21
1. Introdução.....	23
2. Algarismos Significativos	23
3. Notação Científica	25
4. Operações com Algarismos Significativos.....	25
5. Classificação dos Erros.....	27
6. Média Aritmética ou Valor mais Provável	29
7. Erro e Desvio de uma Medida	30
8. Distribuição Normal ou de Gauss	31
9. Modos de Expressar a Precisão.....	33
10. Limites de Confiança da Média	35
11. Rejeição de Resultados.....	37
Capítulo 3 – Introdução à Análise Volumétrica.....	43
1. Conceitos Fundamentais	45
2. Características das Reações Empregadas em Métodos Volumétricos	47
3. Tipos de Titulação	47
4. Detecção do Ponto Final.....	48
5. Classificação dos Métodos Volumétricos	49
6. Padrões Primários	50
7. Características e Preparação de Soluções Padrões.....	51
Capítulo 4 – Volumetria Ácido-Base.....	57
1. Introdução.....	59
2. Indicadores Ácido-Base	60
3. Variáveis que Influenciam o Comportamento e a Zona	

de Transição dos Indicadores	64
4. Curvas de Titulação	66
5. Escolha do Indicador	85
Capítulo 5 – Volumetria de Precipitação	89
1. Fundamentos Teóricos	91
2. Constante do Produto de Solubilidade	92
3. Relação entre a Solubilidade e a Constante do Produto de Solubilidade	93
4. Métodos Argentimétricos	94
5. Método de Fajans: Indicadores de Adsorção	101
6. Curvas de Titulação	104
7. Fatores que Afetam as Curvas de Titulação	107
Capítulo 6 – Volumetria de Oxidação-Redução	111
1. Fundamentos Teóricos	113
2. Reações de Oxidação-Redução em Células Eletroquímicas	114
3. Potencial de Eletrodo	117
4. Equação de Nernst	120
5. Curvas de Titulação	122
6. Detecção do Ponto Final	128
7. Métodos Volumétricos de Oxidação-Redução	130
Capítulo 7 – Volumetria de Formação de Compostos de Coordenação	137
1. Fundamentos Teóricos	139
2. Fatores que Afetam a Estabilidade dos Complexos	140
3. Importância Analítica dos Complexos	141
4. Titulações Complexométricas	142
5. EDTA (Ácido Etilenodiaminotetraacético) como Titulante	144
6. Efeito do pH Sobre o Equilíbrio do EDTA	146
7. Constante de Estabilidade Absoluta e Constante Condicional de Complexos	149
8. Curvas de Titulação	151
9. Indicadores Metalocrômicos	154
Capítulo 8 – Métodos Gravimétricos	155
1. Introdução	159
2. Análise Gravimétrica por Precipitação	160
3. Análise Gravimétrica por Volatilização: Determinação Gravimétrica de Água Higroscópica	186
Sobre a autora	193

Apresentação

Definindo a Química Analítica como a ciência que trata de caracterizações e medições químicas, Laitinen (1980) enfatiza que a evolução dessa ciência e dos instrumentos empregados nas medidas químicas, têm sido basilares no avanço da teoria e da pesquisa dessa área da Química. Por conseguinte, versar sobre a Química Analítica é, ao mesmo tempo, uma tarefa apaixonante e desafiadora, considerando o vasto elenco de métodos que surgem a cada dia e que têm causado grandes transformações na análise química.

De caráter didático e tendo como tema central a Química Analítica Quantitativa, a presente obra tem como proposta contribuir através da fundamentação, para o entendimento dos métodos clássicos que regem a análise química quantitativa, sem, todavia, abordar sobre os métodos instrumentais de análise.

O enfoque introdutório tem como destaque, a interdisciplinaridade da Química Analítica como ciência e os propósitos das análises qualitativas e quantitativas. Na descrição da análise quantitativa são discutidas as etapas envolvidas e apresentados os conceitos que regulam os métodos quantitativos, tais como exatidão, precisão, seletividade e sensibilidade, dentre outros.

Iniciando com o conceito de Algarismos significativos, o capítulo 2 integra o tratamento estatístico ao universo dos dados analíticos experimentais, através do emprego de parâmetros estatísticos na avaliação dos limites de confiança da média e na rejeição de dados que diferem consideravelmente dos demais obtidos nas medidas.

Considerando a relevância da análise volumétrica, os capítulos 3, 4, 5, 6 e 7 descrevem os princípios que norteiam os objetivos, as peculiaridades e as potencialidades das volumetrias ácido-base, de precipitação, de oxidação-redução e de formação de compostos de coordenação, destacando as curvas de titulação e a detecção do ponto final.

Tendo como diretriz a gravimetria, o capítulo final evidencia as análises gravimétricas por precipitação e por volatilização, destacando a determinação de água higroscópica.

No processo de seleção e organização dos conteúdos que integralizam essa obra de cunho didático, foi planejado o desenvolvimento de um trabalho consonante com a prática pedagógica articulada aos tradicionais objetivos da Química Analítica Quantitativa.

A autora

1

Capítulo

Introdução

Objetivos:

- Conhecer a importância e as aplicações da Química Analítica.
- Diferenciar a análise qualitativa e quantitativa.
- Classificar os métodos de análise quantitativa.
- Distinguir os conceitos de exatidão, precisão, sensibilidade, seletividade e limite de detecção.
- Expressar a concentração de soluções e do analito.

1. Química e Química Analítica

“A Química Analítica é a arte de reconhecer diferentes substâncias e determinar seus constituintes”.

Ostwald, 1894

Química é uma ciência que estuda a natureza, as propriedades, a composição e as transformações da matéria. A Química Analítica, uma ciência experimental, compreende o ramo da Química que trata da identificação e determinação da composição dos constituintes de uma determinada amostra. Baseia-se na interrelação entre as propriedades das substâncias e as suas composições, envolvendo análise e processos de separação. Sob o ponto de vista tradicional, a análise envolve a identificação e a determinação da composição, mas, modernamente, inclui também a determinação da estrutura química e medidas de propriedades físicas.

A Química Analítica tem ocupado um importante papel no cenário e desenvolvimento da Química e as observações experimentais dependem de resultados analíticos. Reações químicas têm sido estudadas com base em mudanças qualitativas e quantitativas e através da análise é efetuada a identificação de novas substâncias. Um amplo conhecimento de Química Analítica torna-se necessário para a especialização de um analista em qualquer campo químico. A Figura 1.1 a seguir, ilustra a interdisciplinaridade da Química Analítica com diversas áreas da Ciência.



Figura 1.1 – Interdisciplinaridade da Química Analítica com diversas áreas da Ciência
Adaptação da figura 1-1, SKOOG, D.A. et al. Fundamentos de Química Analítica.
Tradução da 8ª ed., São Paulo: CENGAGE LEARNING, 2009.

Os procedimentos analíticos podem ser de interesse não apenas para químicos analíticos, mas para os demais químicos e investigadores de outras áreas. As técnicas e resultados analíticos podem ser empregados para vários propósitos científicos e tecnológicos de sorte que são incomensuráveis as aplicações da Química Analítica.

No setor da saúde, os diagnósticos clínicos muitas vezes dependem de resultados analíticos, como por exemplo nas análises enzimáticas, de fluidos biológicos (urina, lágrima, sangue), de metais e proteínas.

É de interesse geológico aquilatar o valor de uma determinada jazida mineral, sendo as análises laboratoriais fundamentais nessa avaliação. O conhecimento da composição química é essencial na classificação de um minério.

No campo das ciências agrárias, a análise de solos e vegetais é importante para o conhecimento da composição química e constatação do tratamento necessário para tornar um solo apropriado para um determinado cultivo.

Métodos analíticos são úteis no estudo de alterações químicas, físicas e biológicas causadas por contaminações ambientais.

Denomina-se analito o constituinte de interesse, ou seja, o componente analisado. A matriz da amostra compreende o conjunto de todos os constituintes da amostra.

2. Análise Qualitativa e Análise Quantitativa

Conforme a natureza da análise, a Química Analítica é classificada como Química Analítica Qualitativa e Química Analítica Quantitativa. A Química Analítica Qualitativa relaciona-se à análise qualitativa que envolve a detecção e identificação dos constituintes de uma amostra ou *analitos*, indicando *o que está presente* na amostra. A Química Analítica Quantitativa abrange a análise quantitativa que determina as quantidades das espécies presentes na amostra, ou seja, determina *o quanto está presente*. Seja, p. ex., a análise de um minério: a análise qualitativa indica que constituintes estão presentes no minério e a análise quantitativa determina o quanto o minério contém de cada componente.

A análise qualitativa baseia-se na observação de propriedades físicas ou físico-químicas através de reações químicas monitoradas pelos órgãos dos sentidos ou por métodos instrumentais. Permite a investigação de propriedades como: cor, solubilidade, acidez, formação de precipitados, oxidação-redução, além de ser útil no estudo do equilíbrio químico.

A identificação de substâncias encontra uma importante aplicação no setor industrial, pois muitas vezes a presença indesejável de um determinado constituinte pode prejudicar o processo ou alterar o produto final.

A análise qualitativa é um importante guia na seleção do método quantitativo. Assim, deve preceder à análise quantitativa a fim de selecionar-se apropriadamente o método a ser empregado nas medidas quantitativas. Em geral, a análise qualitativa é mais rápida que a análise quantitativa.

Numa análise qualitativa, perdas parciais dos analitos podem ser toleradas. Entretanto, numa análise quantitativa, as perdas devem ser as menores possíveis a fim de que os resultados não sejam comprometidos. A análise qualitativa pode basear-se em reações incompletas ou então envolver reações simultâneas e paralelas que originem diferentes produtos sem que sérias interferências ocorram. Por sua vez, a análise quantitativa requer que a medida esteja relacionada reprodutivelmente à concentração e, portanto, as reações devem ser completas e acompanhadas pela formação de apenas uma restrita série de produtos. Além disso, na análise quantitativa alguma propriedade do sistema deve ser relacionada às quantidades dos analitos, fato que restringe as reações que podem ser empregadas.

Muitas vezes, as mesmas propriedades são úteis em ambas as análises. Entretanto, alguns procedimentos utilizados numa análise qualitativa podem não ser adequados a uma análise quantitativa e vice-versa. Em geral, ambas requerem operações preliminares para a separação de interferentes, mas as separações analíticas podem ser necessárias numa análise, mas não em outra.

Através dos órgãos dos sentidos, a identificação de um determinado analito pode ser acompanhada pela formação de um precipitado ou complexo colorido, pela liberação de gases, pela absorção ou desprendimento de calor e pela emissão de odor.

Deve ser feita distinção entre o analista químico e o químico analítico: o analista pode ser apenas alguém que executa a análise sem, no entanto, ter conhecimento científico, seguindo apenas regras e procedimentos pré-estabelecidos. O químico analítico é um cientista capaz de desenvolver e modificar métodos, além de interpretar resultados.

A presença do analito deve ser confirmada antes de se realizar a análise quantitativa.

3. Classificação da Análise Quantitativa

As análises podem ser classificadas sob diversos aspectos: quanto ao material analisado, ao método empregado, à informação requerida, à quantidade da amostra.

As amostras podem ter natureza orgânica ou inorgânica e, assim quanto à natureza, a análise pode ser de dois tipos: análise orgânica e análise inorgânica.

Com relação à informação requerida, a análise quantitativa pode ser de cinco tipos: análise parcial, análise completa, análise aproximada, análise exata e análise de traços.

A análise parcial (incompleta) compreende o tipo de análise na qual apenas alguns constituintes da amostra são analisados, enquanto que, na análise completa, todos os componentes são investigados.

A análise aproximada constitui-se no tipo de análise na qual a exatidão dos métodos empregados é apenas razoável. No entanto, a análise exata requer o emprego de métodos precisos e exatos.

Denominam-se “traços” os componentes presentes na amostra em quantidades muito pequenas e, portanto, a análise desses constituintes é conhecida como análise de traços.

Quanto à quantidade da amostra, os métodos analíticos são classificados baseando-se termos de massa ou de volume. Os limites das medidas das quantidades não devem ser considerados rigidamente. Na Tabela 1.1 é especificada a classificação quanto à massa ou ao volume usados na análise.

Tabela 1.1

Classificação da Análise Quantitativa Quanto à Quantidade de Amostra		
Tipo de Análise	Massa (mg)	Volume (μL)
Macro	> 100	> 100
Semimicro	10 - 100	50 - 100
Micro	1 - 10	< 50
Ultramicro	< 1	< 50

4. Classificação dos Métodos Quantitativos de Análise

Os resultados de uma análise quantitativa podem ser computados a partir de duas séries de medidas: 1) medidas de *massa* ou *volume*; 2) medidas de propriedades proporcionais à quantidade do analito na amostra. Os métodos são classificados de acordo com a medida final realizada, como ilustrado na Tabela 1.2, a seguir.

Tabela 1.2

Classificação geral de métodos analíticos		
Classificação Geral	Subclassificação	Propriedade Medida
Gravimétrico	Precipitação, Volatilização, Eletrodeposição	Massa
Volumétrico	Volumetrias: Ácido-Base, de Precipitação, de Oxidação-Redução, de Complexação, Análise de Gases	Volume
Espectrocópico	Absorção Atômica, Absorção Molecular, Absorção IV	Interação entre a radiação eletromagnética e átomos e moléculas do analito
Eletoanalítico	Potenciometria, Condutometria, Voltametria	Propriedades elétricas: potencial elétrico, condutividade, corrente, resistência, etc.
Outros	Espectrometria de Massa Radioquímica Condutividade Térmica Entalpiometria Cromatografia	Relação carga/massa Decaimento radioquímico Condutividade térmica Calor de reação Tempo de retenção

Diferentes sinais são usados em medidas instrumentais, sobretudo os sinais óticos e elétricos. O instrumento deve ser capaz de fornecer uma informação observável relacionada à identidade e à composição da amostra.

5. Exatidão e Precisão

A exatidão indica a proximidade do valor experimentalmente medido com o valor verdadeiro ou aceito (X_v) e, portanto, mede a concordância entre o resultado obtido e o valor verdadeiro, considerando-se a faixa estatisticamente definida para a incerteza experimental. Relaciona-se à *veracidade* e à *fidelidade* da medida. Obviamente, a exatidão só pode ser avaliada quando o valor verdadeiro ou aceito é conhecido.

A precisão está relacionada à concordância dos resultados entre si, ou seja, indica a repetição de resultados. Portanto, relaciona-se à *reprodutibilidade* dos resultados. Entretanto, uma *boa precisão não garante uma boa exatidão* e vice-versa. Um conjunto de medidas pode ser preciso, porém inexato, pois os valores podem ser concordantes entre si e a média desses valores ser discordante do valor verdadeiro. Por outro lado, pode ser encontrada uma boa exatidão, porém os resultados serem discordantes entre si. Portanto, uma série de medidas pode ter alta precisão e baixa exatidão ou então alta exatidão e baixa precisão. Entretanto, é difícil obter-se exatidão sem precisão.

A Figura 1.2, a seguir, ilustra a diferenciação entre exatidão e precisão de resultados analíticos. Foram empregados quatro diferentes métodos na análise de um determinado analito. Em cada método foram feitas cinco determinações, cujos valores encontrados são representados por X_1 , X_2 , X_3 , X_4 e X_5 . O valor verdadeiro ou aceito e a média dos valores obtidos são representados respectivamente, por X_v e $\bar{X}$.

A exatidão de um método pode ser avaliada analisando-se a mesma amostra por outro método, reconhecidamente válido e independente. Outra alternativa é comparar os resultados obtidos em distintos laboratórios.

Método Empregado	Valores Obtidos	Interpretação
Método 1 Impreciso e Inexato		A média $\bar{X}$ dos valores medidos difere do valor verdadeiro X_v . Além disso, os valores medidos são muito discordantes entre si.
Método 2 Preciso e Inexato		A média $\bar{X}$ dos valores medidos difere do valor verdadeiro X_v . No entanto, os valores medidos são concordantes entre si.
Método 3 Preciso e Exato		A média $\bar{X}$ dos valores medidos é concordante com X_v . Além disso, os valores medidos são concordantes entre si.
Método 4 Impreciso e Exato		A média $\bar{X}$ dos valores medidos é concordante com X_v . Entretanto, os valores medidos discordam entre si.

Figura 1.2 – Ilustração da diferenciação entre exatidão e precisão de resultados analíticos

6. Sensibilidade, Seletividade, Limite de Detecção

A sensibilidade é definida como a capacidade de um método ou instrumento de distinguir pequenas variações de concentração do analito. Esse parâmetro indica a variação da resposta em função da concentração do analito e depende da natureza do analito e da técnica de detecção utilizada.

A sensibilidade de uma reação pode ser aumentada variando-se a concentração dos reagentes e o pH ou por adição de solventes orgânicos. Um exemplo típico ocorre na reação de formação do complexo azul $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$ cuja sensibilidade aumenta na presença de acetona.

A seletividade é a habilidade de um método em detectar vários analitos distinguindo-os entre si. A especificidade é a capacidade de um método de detectar apenas o composto de interesse, ou seja, responde apenas ao analito, enquanto que um método seletivo produz respostas para vários compostos investigados.

Define-se faixa de trabalho a faixa de concentrações do analito para as quais o método pode ser aplicado. A faixa linear de trabalho é a faixa na qual o método produz resultados diretamente proporcionais às concentrações do analito. A linearidade de um método pode ser observada pelo gráfico dos resultados dos experimentos em função da concentração do analito.

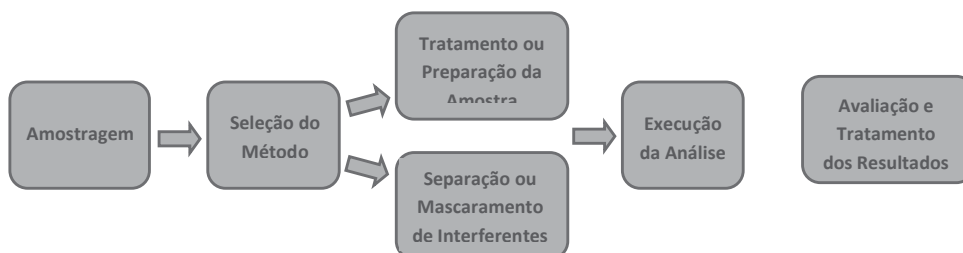
O limite de detecção corresponde à menor concentração ou massa do analito que pode ser detectada e cuja medição é confiável.

Geralmente, o limite inferior da faixa linear de trabalho é considerado o limite de detecção. O limite superior compreende a concentração na qual o sinal analítico desvia-se da linearidade.

A análise de amostras não representativas conduz a erros determinados.

7. Etapas da Análise Quantitativa

A aplicação de um método é apenas uma das etapas numa sequência de operações que abrangem uma análise química. O processo analítico global envolve as seguintes fases: a definição do problema; a amostragem; o tratamento adequado da amostra; se necessário, a separação do analito ou dos interferentes ou o mascaramento dos interferentes; a realização das medidas apropriadas; interpretação e tratamentos dos dados analíticos. O Fluxograma 1.1 a seguir apresenta as etapas que compreendem, de um modo geral, uma análise quantitativa.



Fluxograma 1.1 – Etapas gerais da análise quantitativa

7.1 Amostragem

Estatisticamente, a amostra pode ser definida como uma porção ou parte de uma população de interesse na investigação. Sob o ponto de vista analítico, a amostra deve ser representativa e possuir todas as características e propriedades do sistema completo.

A amostragem é o ato ou processo de seleção de uma determinada porção da amostra a ser analisada e que deve ser representativa do todo. Para obtenção de resultados significativos, a amostra deve ter a mesma composição do lote completo. Essa etapa é muito importante, pois pode influenciar a exatidão e a significância das medidas. Requer experiência do analista e, muitas vezes, um tratamento estatístico, sobretudo se a amostra for heterogênea. As porções de amostra devem ser retiradas de vários sítios e de diferentes profundidades do lote.

A quantidade de amostra que chega ao laboratório deve ser adequada e para uma maior representatividade pode ser feita uma nova amostragem antes da análise. A integridade e a identidade da amostra devem ser mantidas, e desse modo, cuidados devem ser tomados durante o transporte, o acondicionamento, a conservação e o manuseio para que não ocorram alterações entre o período de coleta até a realização da análise, devendo-se evitar umidade, oxidação, volatilização, variação de pH, entre outros fatores.

Fatores importantes a serem considerados na amostragem:

- Seleção dos locais de coleta;
- Descontaminação e tipo de recipiente coletor;
- Quantidade de amostra coletada;
- Acondicionamento e transporte da amostra;
- Tempo entre a coleta e a realização da análise.

7.2 Seleção do Método de Análise

A escolha de um método analítico é, geralmente, uma etapa difícil, requerendo muitas vezes, experiência e conhecimento químico, sendo função de vários parâmetros. Com relação à amostra é importante destacar o tipo e a quantidade disponível para ser analisada.

Outros fatores limitantes são o tempo e a finalidade da análise. Algumas vezes, a obtenção de um rápido resultado de uma análise é muito importante, como, por exemplo, na elaboração de um diagnóstico clínico ou no monitoramento de um determinado processo industrial.

Com relação ao método empregado, alguns parâmetros devem ser observados, como a sensibilidade, a seletividade, o limite de detecção (faixa de concentração), a exatidão e a precisão requeridas.

Para uma apropriada seleção do método analítico, também deve ser considerada a disponibilidade de materiais, de reagentes e de equipamentos, além da experiência do analista e de fatores econômicos.

7.3 Preparação e Tratamento da Amostra

A etapa de preparação e tratamento da amostra é muito importante, pois pode afetar notavelmente a qualidade analítica dos resultados. Essa etapa depende da natureza e do tipo de amostra. Amostras sólidas podem ser convenientemente trituradas. Processos de britagem, moagem e peneiramento são convenientes quando for necessário reduzir o tamanho da amostra. Por exemplo, na análise de minérios, a britagem fornece fragmentos da amostra, e na moagem o minério é reduzido a pó. No peneiramento, as partículas são separadas por tamanhos conforme as malhas das peneiras. Em certos casos, a trituração e a moagem podem causar sérias modificações na amostra. A amostra finamente dividida deve ser homogeneizada.

Muitas amostras sólidas contêm teores variáveis de umidade, sendo conveniente secá-las antes da pesagem e análise. Decomposições ou reações laterais devem ser evitadas ou então levadas em consideração. A quantidade de amostra pesada é função da exatidão desejada, do método empregado e da quantidade relativa do analito na amostra.

A maioria das técnicas analíticas requer a solubilização da amostra para que o analito seja disponibilizado. Pode ser feita por via úmida a quente ou a frio, usando-se água, solventes orgânicos, tratamentos ácidos ou alcalinos.

Se a amostra não for solubilizada por ácidos ou solventes, pode ser conveniente efetuar a fusão usando excesso de agentes fundentes. Nesse tratamento, há decomposição da maioria das substâncias, devido às elevadas temperaturas de fusão (1000 a 1300°C). Essa técnica apresenta restrições: 1) possibilidade de contaminação por impurezas presentes no fundente, ou a formação de sais durante a fusão; 2) perdas do analito por volatilização; 3) o recipiente pode ser atacado, contaminando a amostra.

Dependendo da natureza da amostra, diversos fundentes podem ser empregados, destacando-se: Na_2CO_3 , NaOH , KClO_3 , Na_2O_2 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$, B_2O_3 , entre outros.

Um tratamento muito eficiente é a digestão ácida sob pressão que tem a vantagem de evitar perdas por volatilização, pois o sistema é fechado.

A decomposição da matéria orgânica pode ser efetuada por incineração a seco ou úmida. Na incineração a seco, a amostra é aquecida a 500-550 °C por um certo período e a matéria orgânica é destruída por combustão. O resíduo obtido, isento de substâncias voláteis, é solubilizado e analisado.

Na incineração úmida são usados agentes oxidantes que decompõem a matéria orgânica. As desvantagens do ataque por via úmida são as possíveis perdas por volatilização, a contaminação pelos reagentes adicionados e a retenção de analito nas paredes do recipiente. Porém, é mais rápido que a incineração a seco. Atualmente, a destruição da matéria orgânica pode ser feita por digestão da amostra com H_2O_2 e HNO_3 em forno micro-onda, técnica que combina a digestão ácida, a temperatura e a pressão, tendo a vantagem do monitoramento, além da obtenção de elevadas temperaturas e pressões em tempos relativamente curtos. Outra vantagem é o uso de recipientes fechados, minimizando as perdas por volatilização e a contaminação.

7.4 Separação ou Mascaramento de Interferentes

A presença de algumas substâncias na amostra pode interferir em certas determinações analíticas. Uma das maneiras de evitar a interferência é empregar técnicas de separação ou adicionar um agente de mascaramento.

Existem diversos métodos de separações analíticas, destacando-se as separações por precipitação, destilação, extração, além de diversas técnicas cromatográficas.

O mascaramento consiste na adição de um reagente químico que reaja com o interferente, impedindo que este afete a determinação analítica. Nesse caso, não é feita a separação do interferente, ou seja, o mesmo permanece no sistema investigado, mas a ação interferente é impedida através de uma reação química, normalmente uma reação de complexação. Na análise volumétrica de leite, usando-se o ácido etilenodiaminotetraacético como titulante, são empregados íons cianetos para mascarar a presença de cobre que interfere na determinação de cálcio. Esses íons mascaradores formam complexos estáveis com cobre, evitando que reajam com o titulante.

Um dos maiores desafios da Química Analítica Moderna é a determinação de constituintes com concentrações cada vez menores.

8. Expressão da Concentração de Soluções e do Analito

Concentração é a relação entre a quantidade de soluto e a quantidade de solvente ou de solução, e fornece a quantidade de soluto que está presente numa determinada quantidade de solvente ou solução. No Sistema Internacional de Medidas, SI, a concentração em quantidade de matéria ou, simplesmente, concentração, é uma grandeza expressa em mol m^{-3} . Porém outras unidades são usadas como mol dm^{-3} ou mol L^{-1} . Apesar da molaridade ter sido oficialmente estabelecida pela IUPAC (International Union of Pure and Applied

Chemistry) como a unidade de concentração, essa grandeza continua sendo definida e usada sob as mais diversas formas.

8.1 Concentração em Termos Porcentuais

Em termos percentuais, as concentrações podem ser expressas conforme apresentado na tabela 1.3.

Tabela 1.3

Concentração em termos percentuais	
Porcentagem	
Massa por volume (% m/v)	$\% \text{ m/v} = [\text{massa soluto (g)} \times 100] / \text{volume de solução (mL)}$
Massa por massa (% m/m)	$\% \text{ m/m} = [\text{massa soluto (g)} \times 100] / \text{massa de solução (g)}$
Volume por volume (% v/v)	$\% \text{ v/v} = [\text{volume soluto (mL)} \times 100] / \text{volume de solução (mL)}$

8.2 Concentração Molar (M)

Essa forma de expressar a concentração é definida como o n° de mols de uma espécie contida em 1 litro de solução. A unidade da concentração molar é a molaridade M expressa em mol L^{-1} ou em milimols mL^{-1} .

$$M = [n^\circ \text{ mols de soluto}] / \text{Volume de solução (L)} \text{ ou então:}$$

$$M = [n^\circ \text{ milimols de soluto}] / \text{Volume de solução (mL)}$$

Por exemplo, uma solução de H_2SO_4 1 molar, ou seja, 1 mol L^{-1} , contém 1 mol (98,08 g) de H_2SO_4 em 1 L de solução. Essa é a unidade oficial de concentração segundo a IUPAC. Depende da temperatura, pois medidas de volume são funções dessa grandeza física. A *concentração molar analítica* de uma solução é a concentração que descreve como a solução é preparada.

8.3 Unidades de Concentrações de Soluções Diluídas ou de Pequenas Quantidades “Traços” do Analito

As composições de quantidades muito pequenas, conhecidas como quantidades “traços”, são expressas através das seguintes unidades de concentração: ppm e ppb.

$$\text{ppm} = [\text{massa de soluto}] / \text{massa de solução} \times 10^6$$

$$\text{ppb} = [\text{massa de soluto}] / \text{massa de solução} \times 10^9$$

As unidades no numerador e denominador devem ser coerentes. Essas concentrações podem ser expressas em massa/massa, massa/volume e volume/volume, como mostrado na Tabela 1.4, a seguir.

Tabela 1.4

Concentrações em termos de ppm e ppb			
Concentração	m/m	m/v	v/v
ppm	mg/kg	mg/L	$\mu\text{L/L}$
ppb	$\mu\text{g/kg}$	$\mu\text{g/L}$	nL/L

O emprego de concentrações percentuais é ambíguo, pois a composição da solução pode ser expressa sob três diferentes formas.

Atividades de avaliação



1. Pesquise sobre a interdisciplinaridade da Química Analítica, salientando suas múltiplas aplicações na medicina e agricultura.
2. Considerando os fundamentos e as finalidades das análises qualitativa e quantitativa, preencha o quadro:

Parâmetro	Análise Qualitativa	Análise Quantitativa
Sequência da análise		
Perdas parciais de analito		
Reações incompletas		
Reações simultâneas e paralelas		
Relação reprodutível entre concentração e quantidade medida		

3. Faça distinção entre os seguintes termos: análise e determinação.
4. Analisou-se uma amostra contendo cálcio, magnésio, cloreto, sulfato e quantidades traços de lítio. Identifique os diversos tipos de análises empregados, baseando-se nos resultados apresentados na tabela.

Analito	Teor Obtido (%)				Tipo de Análise
	Análise A	Análise B	Análise C	Análise D	
Cálcio	33	29 a 36	Não analisado	33	
Magnésio	16	13 a 19	Não analisado	16	
Cloreto	27	24 a 31	Não analisado	27	
Sulfato	9	6 a 12	Não analisado	9	
Lítio	Não detectado	Não detectado	0,0035	0,0035	

5. Pesquise sobre os princípios dos métodos gravimétricos e volumétricos e responda: a) Qual desses métodos é menos seletivo? b) Qual é o método mais rápido? c) Que método envolve geralmente um maior número de etapas, ou seja, é mais trabalhoso?
6. Descreva as etapas envolvidas numa análise quantitativa.
7. Comente sobre os principais fatores que devem ser considerados numa amostragem.
8. Uma determinada amostra contém $49,06 \pm 0,02\%$ de Ferro. Os resultados em % obtidos por 2 analistas que usaram a mesma técnica em 4 determinações diferentes foram os seguintes: Analista 1: 49,00; 49,11; 49,08; 49,04; Analista 2: 49,40; 49,44; 49,42; 49,41. Considerando que as médias encon-

tradas foram: analista 1: $49,06 \pm 0,05$ e analista 2: $49,42 \pm 0,02$, responda: a) Que análise foi mais exata? b) Que análise foi mais precisa? Explique.

9. A seleção de um método analítico requer experiência e conhecimento químico e diversos fatores devem ser considerados. Discuta sobre esses fatores.
10. Na análise de cálcio em leite por titulação com EDTA (ácido etilenodiaminotetraacético) o cobre presente na amostra interfere na análise. Sugira dois procedimentos analíticos que podem ser empregados a fim de evitar essa interferência.
11. Explique a diferença entre a concentração molar de uma espécie e a concentração analítica molar.
12. Que teores de soluto estão contidos nas seguintes soluções: a) 100 mL de solução etanólica a 5% (v/v); b) 250,00 mL de solução de KMnO_4 $0,0250 \text{ mol L}^{-1}$; c) 200 mL de solução de MgCO_3 0,5% (m/v). d) 500,00 mL de solução de Na_2SO_4 250 ppm em sulfato de sódio, em sódio e em sulfato.
Resposta: a) 5 mL de etanol; b) 0,9875 g de KMnO_4 ; c) 1 g de MgCO_3 ; d) 125 mg de Na_2SO_4 ; 40,5 mg de Na; 84,5 mg de SO_4^{2-} .
13. Uma água oceânica contém 2,7022 g de NaCl em 100,00 mL. a) Encontre a concentração molar dessa água em termos de NaCl. b) Essa água oceânica tem uma concentração de MgCl_2 $0,0542 \text{ mol L}^{-1}$. Quantos grama de MgCl_2 estão contidos em 50,00 mL dessa água? **Resposta:** a) 0,4623 mol L^{-1} ; b) 0,2580 g
14. Sabendo que a densidade da solução de sacarose é $1,09 \text{ g mL}^{-1}$, calcule a concentração molar dessa solução. **Resposta:** $3,187 \text{ mol L}^{-1}$
15. Uma massa pesando 2,6 g de uma planta foi analisada, obtendo-se $3,6 \mu\text{g}$ de Zn. Expresse essa concentração em ppm, ppb e %. **Resposta:** 1,385 mg/kg (ppm); $1385 \mu\text{g/kg}$ (ppb); $1,39 \times 10^{-4} \%$.

Capítulo

2

Erros e Tratamento Estatístico de Resultados Analíticos

Objetivos

- Conhecer e aplicar o conceito de algarismos significativos a resultados analíticos;
- Classificar e exemplificar os vários tipos de erros.
- Utilizar parâmetros estatísticos na interpretação e avaliação de resultados analíticos.
- Aplicar testes estatísticos na avaliação dos limites de confiança da média e na rejeição de resultados.

1. Introdução

Qualquer medida envolve um conjunto de três componentes: o objeto ou sistema investigado, o operador, observador ou analista e o instrumento de medida. Uma medida está sujeita a incertezas e, quando se realiza uma medida, podem ocorrer erros em apenas um, em dois ou nos três componentes envolvidos na medida. Desse modo, para uma melhor interpretação analítica, muitas vezes são necessários tratamentos estatísticos dos dados obtidos na medida ou calculados a partir dessas medidas.

As medidas experimentais estão sempre sujeitas a incertezas.

2. Algarismos Significativos

O resultado de um determinado processo de medição expressa o valor da grandeza física medida. É fundamental a distinção entre o valor realmente medido e o valor resultante de cálculos.

Os algarismos significativos são definidos como os dígitos que expressam os resultados de uma medida compatíveis com a precisão da medida. Portanto, expressam a precisão da medida. O conceito de algarismos significativos aplica-se apenas para quantidades medidas, ou então para resultados calculados a partir dessas medidas. Por conseguinte, o resultado de um cálculo não deve apresentar uma maior ou menor confiabilidade que a medida, ou seja, a incerteza de um resultado calculado não pode ser menor e nem tampouco maior que a incerteza absoluta de uma medida individual.

Supondo, por exemplo, que a medida do comprimento e da largura de uma folha de papel, feita com uma régua, seja, respectivamente, 20,5 cm e 13,0 cm. Deseja-se dividir a folha em seis pedaços de igual largura, mantendo,

Lembre-se: um resultado não deve ser expresso com todos os algarismos resultantes de um cálculo. A precisão da medição deve ser considerada e o resultado deve ser expresso com o número apropriado de algarismos significativos.

porém, o comprimento original de 20,5 cm. O resultado da divisão dado pela calculadora é $13,0 \div 6 = 2,166666667$ cm. Entretanto, esse resultado não representa o número de algarismos significativos, pois é incompatível com a precisão da medida. Considerando o número de algarismos significativos, o resultado deve ser expresso por 2,17 cm. Outro exemplo que pode ser dado, é o cálculo da concentração molar (M) em mol L^{-1} de uma solução contendo 0,379 milimols contidos num volume de 2,74 mL. A partir da relação *concentração molar = nº milimols / volume em mL*, ou seja, $M = 0,379/2,74$, encontra-se através da calculadora o valor de 0,138321168 mol L^{-1} , que não expressa o número de algarismos significativos. O resultado correto usando-se o conceito de algarismos significativos é 0,138 mol L^{-1} .

As seguintes regras são estabelecidas com relação ao conceito de algarismos significativos:

1ª) Numa medida, o nº de algarismos significativos é o nº de dígitos conhecidos com exatidão acrescidos do último dígito que é incerto ou duvidoso. No exemplo anterior, o resultado 0,138 mol L^{-1} contém três algarismos significativos, sendo incerto o último dígito (o algarismo 8).

2ª) O nº de algarismos significativos não deve ser confundido com o nº de casas decimais. A precisão de uma medida independe da unidade e do nº de casas decimais. Por exemplo, uma massa que pesa 3,4891 g, o valor numérico contém cinco algarismos significativos e quatro casas decimais. No entanto, se essa massa for expressa em miligramas, ou seja, 3.489,1 mg, o número de algarismos significativos continua sendo cinco, mas possui apenas uma casa decimal. Portanto, o número de algarismos significativos independe da unidade em que o valor medido é expresso, mas a casa decimal que expressa a ordem de grandeza, varia com a unidade.

3ª) O dígito zero pode resultar de uma grandeza medida ou apenas ser usado na notação de casas decimais, indicando a ordem de grandeza. Assim, só é significativo, se fizer parte do número ou da medida experimental. Quando indicar apenas a ordem de grandeza *não é significativo*.

a) Zeros fazendo parte do número *são significativos*. Exemplos: volume medido = 2,04 mL; massa pesada = 23,7004 g. Nesses exemplos, os zeros fazem parte da medida, sendo algarismos significativos.

b) Zeros à esquerda de outros dígitos não são significativos, pois indicam apenas a casa decimal. Supondo uma massa que pese 0,0094 g medida em balança analítica: essa medida pode ser expressa como 9,4 mg, demonstrando que os zeros à esquerda não são algarismos significativos. Esse valor medido contém apenas dois algarismos significativos.

O valor de uma medida é representado por um número contendo uma quantidade de algarismos significativos que depende da precisão do instrumento empregado.

4.1 Adição e/ou subtração

No emprego dessas operações, o resultado deve conter o mesmo número de casas decimais que o fator que contenha o menor nº de casas decimais.

Represente o resultado das seguintes operações com o número apropriado de algarismos significativos:

Exemplo 1: $6,15 + 2,4861 = 8,6361$ (resultado encontrado sem considerar o número de algarismos significativos). Considerando os números significativos e a regra de arredondamento, o resultado dessa operação matemática deve ser expresso como **8,64**.

Exemplo 2: $5,8703 - 2,64 = 3,2303$ (resultado encontrado sem considerar o número de algarismos significativos). O resultado correto é **3,23** (considerando o número adequado de algarismos significativos e aplicando as regras de arredondamento).

4.2 Multiplicação e/ou Divisão

Na execução dessas operações, o resultado deve conter o mesmo nº de algarismos significativos que o fator que contenha o menor nº de algarismos significativos. Os exemplos a seguir representam o resultado das operações com o número apropriado de algarismos significativos.

Exemplo 1: Uma solução de HCl tem uma concentração molar (M) de $0,1183 \text{ mol L}^{-1}$. Determine o número de milimols (nº mmols) contido num volume (v) de $23,64 \text{ mL}$ dessa solução. Considerando nº mmols = $M \times v$, ou seja, nº mmols = $0,1183 \times 23,64$ e operando matematicamente, encontra-se o valor $2,79661200$ (dado pela calculadora). Entretanto, o valor correto do resultado é **2,797** (pelas regras: algarismos significativos e arredondamento).

Exemplo 2: Uma solução de AgNO_3 contém um número de milimols de $2,364$ num volume de $3,08 \text{ mL}$. Calcule a concentração molar dessa solução. $M = \text{nº de milimols} \div \text{volume (mL)} = 2,364 \div 3,08 = 0,767532468 \text{ milimols mL}^{-1}$ (pela calculadora) $\Rightarrow$ **0,768 milimols mL^{-1}** ou seja, **0,768 mols L^{-1}** (aplicando-se as regras de algarismos significativos e do arredondamento).

4.3 Logaritmo

O resultado deve conter o mesmo número de casas decimais que o número de algarismos significativos do número original.

É conveniente, durante os cálculos, manter algarismos além dos algarismos significativos e só arredondar no final, pois os arredondamentos durante os cálculos podem implicar em erros no resultado final.

Exemplo 1: Aplique as regras apropriadas para expressar corretamente o resultado da seguinte operação matemática: $\log 3,51 = 0,545307117$ (resultado encontrado pelos cálculos). A expressão correta do valor encontrado é *0,545*.

Exemplo 2: Numa solução ácida, a concentração de íons H^+ é $[H^+] = 2,832 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Determine o pH dessa solução. Operando-se matematicamente, tem-se que $pH = -\log[H^+]$. Portanto, $pH = -\log(2,832 \times 10^{-3}) \Rightarrow pH = 2,547906751$ (pelos cálculos). Aplicando-se as regras de operação com algarismos significativos e as regras de arredondamento, o resultado é corretamente expresso como $pH = 2,5479$.

4.4 Exponencial

Nas operações matemáticas que envolvem a função exponencial, conforme a regra, o resultado deve conter o mesmo número de algarismos significativos que o número de casas decimais do expoente.

Exemplo 1: Opere matematicamente, apresentando o resultado com o número correto de algarismos significativos: $x = 10^{1,938} = 86,69618758$ (valor obtido pela calculadora). Seguindo a regra e considerando o arredondamento, o resultado deve ser expresso como $x = 86,7$.

Exemplo 2: Encontre o resultado final aplicando as regras de algarismos significativos e de arredondamento: $x = 10^{6,257} = 1807174,126$ (esse valor foi obtido usando-se a calculadora). Entretanto, se a regra dos algarismos significativos for aplicada, o resultado deve conter apenas três algarismos significativos, ou seja, $x = 181$, resultado incorreto, pois se contrapõe à operação matemática. Nesse caso, têm-se duas opções: a) não obedecer à regra; b) utilizar a regra através do uso da notação científica, ou seja, representar o resultado como $x = 1,81 \times 10^6$.

5. Classificação dos Erros

A medição de uma determinada propriedade física está exposta a incertezas ou erros, e, portanto deve ser admitido que todas as medidas físicas estão sujeitas a certo grau de incerteza. Os erros podem ocorrer nas várias etapas de uma análise, ou apenas no decorrer da medida propriamente dita. Levando em consideração que uma análise química envolve vários procedimentos muitas vezes complexos, os erros que ocorrem nas etapas precedentes podem ser mais críticos que aqueles que, porventura, ocorram no ato da medida final. As incertezas nas medidas não são completamente evitadas, mas os erros podem ser controlados de modo a situarem-se em níveis estatisticamente aceitáveis.

O erro de uma medida informa sobre a exatidão da medida. Quanto maior o erro, menor a exatidão.

Os erros que podem ocorrer numa análise são classificados como erros determinados e erros indeterminados.

5.1 Erros Determinados ou Sistemáticos

Denominam-se erros determinados ou sistemáticos os erros que podem ser detectados e, conseqüentemente, podem ser evitados ou corrigidos. Esses erros possuem um valor definido e apresentam um comportamento padrão, sendo passíveis de eliminação através de medidas adequadas. Independentes do número de medidas afetam a exatidão e podem ou não afetar a precisão.

Os erros determinados podem ser: erros operacionais, erros pessoais, erros de método e erros devido a instrumentos, reagentes e materiais.

Podem ser citados como erros determinados: perdas mecânicas de materiais, a calcinação de precipitados a temperaturas inapropriadas, pesagem de materiais quentes, absorção de umidade por amostras higroscópicas durante a pesagem; impurezas nos reagentes.

- **Erros Operacionais:** caracterizam-se por independerm das propriedades químicas e físicas do sistema investigado, dependendo, entretanto, do operador ou analista. Relacionam-se às manipulações no decorrer da análise e, conforme a negligência ou inexperiência do operador, esses erros podem implicar em sérias conseqüências sobre os resultados analíticos. Como exemplos desses erros podem ser citados: a) a transferência inadequada de reagentes, amostras e soluções; b) contaminações da amostra (materiais não completamente limpos, presença de impurezas, etc.); c) tratamento térmico inapropriado da amostra; d) adsorção de umidade por substâncias higroscópicas; e) excessiva ou insuficiente lavagem do precipitado.
- **Erros Pessoais:** estão relacionados à incapacidade ou inabilidade de alguns analistas em fazer determinadas observações. São exemplos: a) dificuldade em fazer certas leituras de medidas; b) inaptidão em visualizar o ponto final de uma titulação; c) pré-julgamento, pois o analista pode influenciar-se numa leitura realizada anteriormente.
- **Erros de Método:** relacionam-se às propriedades físicas e químicas do sistema. São de difícil detecção e afetam acentuadamente a exatidão. Independentemente do zelo e da precaução do analista, um erro de método é muito sério, pois é inerente ao método empregado, só sendo possível detectá-lo variando-se as condições da análise. Exemplos: a) uso de indicador inapropriado; b) lavagem do precipitado com soluções que o solubilizem; c) decomposição do precipitado durante o tratamento térmico. Segundo alguns pesquisadores, todo erro de método é também um erro operacional, pois a seleção do método adequado depende da experiência do analista.

- **Erros devido a instrumentos, materiais, reagentes:** todas as medidas são passíveis a esse tipo de erro. Alguns exemplos: a) instrumentos e materiais descalibrados; b) ataque de materiais por substâncias contaminantes; c) presença de impurezas em reagentes, soluções, materiais, entre outros.

5.2 Erros Indeterminados ou Aleatórios ou Acidentais

Os erros indeterminados, aleatórios ou acidentais ocorrem ao acaso e não podem ser detectados. Consequentemente, não podem ser evitados ou corrigidos. Mesmo após medidas cautelosas, efetuadas com muito cuidado a fim de que não sejam cometidos erros determinados, podem ocorrer no sistema analisado alterações que não podem ser previstas e nem estimadas. Como não são previstos, não podem ser ilustrados. São erros acidentais variando aleatória e irreprodutivelmente de medida para medida, e, desse modo, suas causas são difíceis de serem identificadas. São inevitáveis e imprevisíveis, ocorrendo devido a fatores fora do controle do investigador, mas, com suficiente observação, os desvios podem ser reduzidos de modo que a exatidão não seja afetada.

Esses erros afetam a precisão da medida e seguem as leis da probabilidade, devendo ser tratados estatisticamente. Admite-se que os erros indeterminados seguem a lei de distribuição normal ou distribuição de Gauss.

Erros indeterminados são inerentes a qualquer processo de medição.

6. Média Aritmética ou Valor mais Provável

A média aritmética de n medidas de uma grandeza física X_v , é expressa por:

$$\bar{X} = \frac{1}{n} \left(\sum_{i=1}^n X_i \right) \quad \text{Portanto:} \quad X = \frac{X_1 + X_2 + \dots + X_n}{n}$$

Para um número muito grande de medidas, a média aritmética aproxima-se da média da população μ . Quando o número de medidas tende a um valor infinito, ou seja, quando $n \rightarrow \infty$, a média aritmética tende para o valor verdadeiro X_v . No entanto, experimentalmente realiza-se apenas um número n limitado de medidas, obtendo-se apenas um valor mais provável que é uma estimativa do valor verdadeiro. Quanto maior o número de medidas, maior a aproximação de $\bar{X}$ com o valor verdadeiro X_v , maior a confiabilidade dos valores medidos. $\bar{X}$ é uma estimativa de μ e quanto maior o número de medidas, melhor a estimativa de X_v . Na ausência de erro determinado, μ coincide com X_v .

7. Erro e Desvio de uma Medida

Em geral, a exatidão de uma medida é descrita em termos do erro absoluto (E).

7.1 Erro Absoluto (E) e Erro Relativo (E_r)

O erro absoluto (E) é definido pela seguinte expressão matemática:

$$E = X_i - X_v$$

onde: E = erro absoluto

X_i = valor de uma medida

X_v = valor verdadeiro ou aceito

Algumas vezes, é mais conveniente expressar o erro em termos relativos: erro relativo (E_r) em partes por cem (%) ou em partes por mil (‰).

$$E_r = [E / X_v] \times 100 \text{ (\%, em partes por cem)}$$

$$E_r = [E / X_v] \times 1000 \text{ (‰, em partes por mil)}$$

7.2 Desvio Absoluto ou Erro Aparente (d) e Erro Relativo (d_r)

Em virtude de o valor verdadeiro ser raramente conhecido, o erro de uma medida dificilmente pode ser determinado. Desse modo, é conveniente considerar um parâmetro que independa do valor verdadeiro, definindo-se o conceito de desvio.

O desvio absoluto (d) de uma medida, também denominado erro aparente, é matematicamente definido como:

$$d = X_i - \bar{X}$$

O desvio relativo (d_r) pode ser expresso em partes por cem ou em partes por mil.

$$d_r = [d / \bar{X}] \times 100 \text{ (\%, em partes por cem)}$$

$$d_r = [d / \bar{X}] \times 1000 \text{ (‰, em partes por mil)}$$

O erro relativo é uma medida da exatidão e o desvio relativo é uma medida da precisão. Erros relativos pequenos indicam uma boa exatidão, e desvios relativos baixos significam boa precisão.

Os erros podem ser positivos ou negativos. Os erros são positivos quando o resultado (ou a medida) for maior que o valor verdadeiro (ou valor aceito). A contaminação da amostra durante uma análise gravimétrica é exemplo de

O erro relativo é adimensional e comumente é expresso em termos percentuais.

As interpretações analíticas baseadas somente na precisão devem ser consideradas com cautela.

um erro positivo. Outro exemplo é a incompleta decomposição da matéria orgânica durante a calcinação.

Os erros são negativos se o resultado (ou a medida) for menor que o valor verdadeiro (ou aceito). As perdas por solubilidade numa análise gravimétrica e as perdas de analito ocorridas durante as transferências de amostras e soluções, exemplificam os erros negativos.

8. Distribuição Normal ou de Gauss

Em geral, ocorrem erros durante uma determinada análise, causando incertezas ao resultado medido. Portanto, qualquer medida está associada a um grau de incerteza e a probabilidade de que um resultado seja confiável, ou seja, situe-se numa faixa de incerteza aceitável, é estabelecida estatisticamente. A confiabilidade de dados analíticos pode ser avaliada através de tratamentos estatísticos que podem ser aplicados para erros indeterminados que seguem a *Lei de Distribuição Normal ou de Gauss* (certos erros indeterminados não seguem essa distribuição gaussiana). Sabe-se que o objetivo de toda medida é encontrar-se o valor verdadeiro que, na prática, corresponde ao valor mais provável obtido pela aplicação das regras ou leis da probabilidade que fornecem a confiabilidade das medidas. As leis, traduzidas pela curva de distribuição gaussiana, estabelecem que:

- 1ª) desvios grandes são pouco prováveis, ou seja, ocorrem raramente;
- 2ª) desvios pequenos são altamente prováveis, ocorrendo com muita frequência;
- 3ª) desvios positivos e desvios negativos são igualmente prováveis;
- 4ª) o valor mais provável é dado pela média aritmética dos valores medidos.

Essas leis ou regras só se aplicam a situações que envolvem um grande número de medidas ou observações.

A Figura 2.1 mostra uma representação gráfica conhecida como *Curva de Distribuição Normal*, *Curva de Frequência Normal* ou *Curva de Distribuição Normal de Gauss (Ou Gaussiana)*.

Quanto maior a grandeza dos desvios menor a precisão.

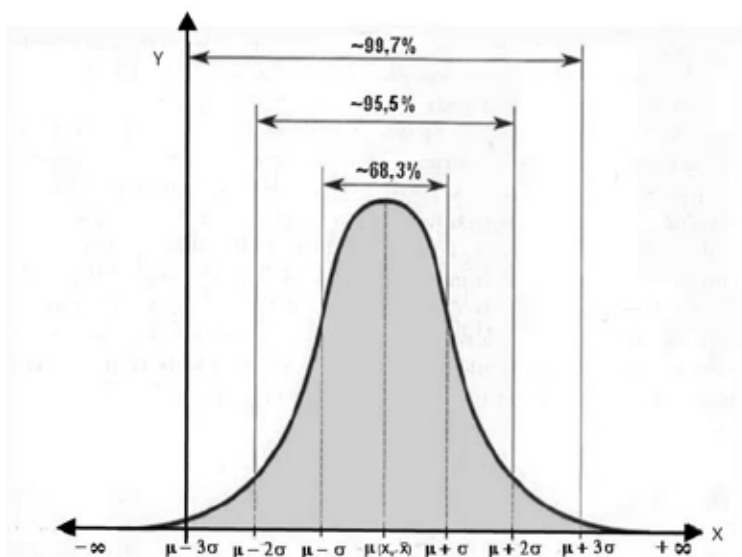


Figura 2.1 –s Curva de Distribuição Normal de Gauss

Y = probabilidade ou frequência de ocorrência

X_i = variável, quantidade medida ou valor medido ou determinado

X_v = valor verdadeiro (ou valor aceito)

μ = média da população (ou de um grande nº de medidas)

$\bar{X}$ = média aritmética dos valores medidos (pequeno nº de medidas)

σ = desvio padrão dos valores medidos (grande nº de medidas)

s = desvio padrão dos valores medidos (pequeno nº de medidas)

n = número de medidas

A curva normal baseia-se num número infinito de medidas e a média mais provável, a média da população e o valor verdadeiro dividem a curva em duas metades simétricas.

Uma variável segue a Lei de Distribuição Normal quando pode assumir todos os valores situados entre $- \infty$ a $+\infty$. Provavelmente, um erro indeterminado não é responsável por desvios muito acentuados de um determinado resultado ou medida. Nesses casos, é grande a probabilidade de que esses desvios ocorram devido a erros determinados. Conforme ilustrado a seguir, os seguintes valores de desvios correspondem a diferentes áreas da curva gaussiana:

Desvios de $\pm 1\sigma$ $\Rightarrow$ área da curva normal $\sim 68,3\%$

Desvios de $\pm 2\sigma$ $\Rightarrow$ área da curva normal $\sim 95,5\%$

Desvios de $\pm 3\sigma$ $\Rightarrow$ área da curva normal $\sim 99,7\%$

Uma amostra é dita probabilística se todos os componentes da população tiverem uma probabilidade de pertencer à amostra diferente de zero e de ser conhecida.

9. Modos de Expressar a Precisão

A precisão de uma medida e a precisão da média podem ser expressas através de vários parâmetros.

9.1 Precisão de uma Medida

A precisão de uma medida é expressa pelo desvio médio e o desvio padrão, considerando-se o número de medidas.

9.1.1 Para um Pequeno Número de Medidas ou Determinações ($n < 10$)

Quando o número de medidas é pequeno, a avaliação dos resultados é feita através da estimativa dos desvios.

Desvio Médio ($\bar{d}$): é a estimativa da precisão mais usada em análises químicas. Esse parâmetro é dado pela média aritmética dos desvios absolutos:

$$\bar{d} = \frac{|X_i - \bar{X}|}{n}$$

onde: X_i = valor medido

$\bar{X}$ = média aritmética dos valores medidos

n = número de medidas ($n \leq 10$)

O desvio médio apresenta a desvantagem de ser irreprodutível.

Desvio Padrão (s): outro parâmetro empregado para avaliar a precisão de uma medida é o desvio padrão s , definido pela expressão matemática:

$$s = \sqrt{[(X_i - \bar{X})^2] / (n-1)}$$

O desvio padrão s é sempre maior que o desvio médio. Pelo fato de levar em conta o quadrado dos desvios, é uma melhor estimativa da precisão que o desvio médio.

A variância é dada pelo quadrado do desvio padrão, ou seja, s^2 .

Em Química Analítica é comum expressar-se o desvio médio e o desvio padrão em termos relativos.

Desvio médio relativo: $\bar{d}_{r(\%)}$ = $(\bar{d} / \bar{X}) \times 100$ (% , em partes por cem)

$$\bar{d}_{r(\text{‰})} = (\bar{d} / \bar{X}) \times 1000 \text{ (‰, em partes por mil)}$$

Desvio padrão relativo: $s_{r(\%)}$ = $(s / \bar{X}) \times 100$ (% , em partes por cem)

$$s_{r(\text{‰})} = (s / \bar{X}) \times 1000 \text{ (‰, em partes por mil)}$$

A estimaco  o processo estatístico que consiste no uso de dados amostrais ou da amostra para estimar parâmetros populacionais desconhecidos (média, desvio padrão, entre outros).

9.1.2 Para um Grande Número de Medidas ou Determinações ($n > 10$)

Em Química Analítica, considera-se como um grande número de medidas quando $n > 10$. Nesses casos, a precisão é avaliada usando-se dois parâmetros: o desvio médio (δ) e o desvio padrão (σ), descritos a seguir.

$$\text{Desvio Médio } (\delta): \delta = \frac{\sum (X_i - \mu)}{n}$$

$$\text{Desvio Padrão } (\sigma): \sigma = \sqrt{\frac{\sum (X_i - \mu)^2}{n}}$$

9.2 Precisão da Média

A precisão da média pode ser expressa através do desvio médio da média ($\bar{d}_x$) e do desvio padrão da média ($s_{\bar{x}}$).

$$\text{Desvio Médio da Média } (\bar{d}_x): \bar{d}_x = \bar{d} / \sqrt{n}$$

$$\text{Desvio Padrão da Média } (s_{\bar{x}}): s_{\bar{x}} = s / \sqrt{n}$$

Esses parâmetros são também expressos em termos relativos:

Desvio Médio da Média Relativo (% , em partes por cem):

$$\bar{d}_{x\ r(\%)} = (\bar{d}_x / \bar{X}) \times 100$$

Desvio Médio da Média Relativo (‰ , em partes por mil):

$$\bar{d}_{x\ r(\text{‰})} = (\bar{d}_x / \bar{X}) \times 1000$$

Desvio Padrão da Média Relativo (% , em partes por cem):

$$s_{\bar{x}\ r(\%)} = (s_{\bar{x}} / \bar{X}) \times 100$$

Desvio Padrão da Média Relativo (‰ , em partes por mil):

$$s_{\bar{x}\ r(\text{‰})} = (s_{\bar{x}} / \bar{X}) \times 1000$$

A precisão das medidas pode ser melhorada aumentando-se o número de observações, pois o desvio padrão s decresce, ou seja, a precisão aumenta com n . Entretanto, o decréscimo do desvio da média não é diretamente proporcional ao número de observações n , mas sim em relação à n . Isso significa que, para reduzir o desvio padrão por um fator de 2, deve-se aumentar 4 vezes o número de observações e, para reduzir por um fator de 10, o número de observações deve ser aumentado 100 vezes. Todavia, há um limite prático de observações, pois s só decresce até certo valor. O limite prático de observações é atingido quando o desvio padrão dos erros indeterminados for compatível com a grandeza dos erros determinados. Numa determinação analítica, as medidas são normalmente feitas em triplicatas ou até sextuplicatas.

10. Limites de Confiança da Média

A determinação dos desvios é importante, pois indica a precisão do método. No entanto, não fornece informações sobre o quanto a média encontrada experimentalmente aproxima-se da média verdadeira ou mais provável μ . Considerando que, em geral, realiza-se apenas um pequeno número de determinações, é conveniente verificar o quanto o valor médio obtido experimentalmente aproxima-se da média da população, ou seja, é importante conhecer a probabilidade de ocorrência dos desvios. Estatisticamente, essa constatação é feita através da estimação intervalar que estabelece uma faixa de valores no qual um parâmetro populacional (nesse caso, a média) provavelmente estará. Consiste na determinação de um intervalo de confiança, no qual, com um grau de confiança (probabilidade), a média esteja situada. Os intervalos de confiança mais comumente usados são os de 95% e 99% de probabilidade.

Para a média, os limites do intervalo, chamados de limites de confiança da média, são os intervalos ao redor de $\bar{X}$ nos quais μ está incluída com certo grau de confiança. Considerando o número de medidas, esses intervalos são dados pelas funções a seguir.

- a) Para um grande número de medidas ($n > 10$): $\mu = \bar{X} \pm z \sigma / \sqrt{n}$
- b) Para um pequeno número de medidas ($n \leq 10$): $\mu = \bar{X} \pm t s / \sqrt{n}$

Os parâmetros t e z são tabelados. Quando $n \rightarrow \infty \Rightarrow t \rightarrow z$

Em Química Analítica, é comum trabalhar-se com um pequeno número de medidas, ou seja, o desvio padrão é determinado a partir de um valor de n finito e, nesses casos, a distribuição dos desvios em torno da média não segue verdadeiramente uma distribuição normal. Admite-se, portanto, que os desvios seguem a chamada *Lei de Distribuição t de Student*. Assim, exprime-se o intervalo de confiança da média através do uso do parâmetro t . O teste t pode ser feito nos níveis de confiança de 95% (significante) e 99% (altamente significativo).

As tabelas 2.1 e 2.2 a seguir, apresentam os valores dos parâmetros estatísticos z e t , respectivamente.

Devido à presença de erros aleatórios pode haver diferença entre os valores medidos e os tabelados. A fim de decidir se essa diferença deve ser considerada, aplica-se um teste estatístico conhecido como teste de significância.

Tabela 2.1 – Probabilidade de ocorrência de desvios com base na frequência de distribuição normal

$z = (X_i - \mu)/\sigma$	Probabilidade de um desvio numericamente ($\pm$) maior que z
0,00	1,00
0,10	0,92
0,20	0,84
0,30	0,76
0,40	0,69
0,50	0,62
0,60	0,55
0,70	0,48
0,80	0,42
0,90	0,37
1,0	0,32
1,5	0,13
2,0	0,046
2,5	0,012
3,0	0,0027
4,0	0,00006
5,0	0,0000006

Denomina-se intervalo de confiança, o intervalo dentro do qual se espera que um determinado parâmetro populacional ocorra.

Fonte: BACCAN, N. *et al.* Química Analítica Quantitativa Elementar, Ed. Edgar Blücher Ltda., 2001.

Tabela 2.2 – Valores do parâmetro estatístico t de Student para 95% e 99% de probabilidade

Número de resultados (N)	95% de Probabilidade	99% de Probabilidade
2	12,71	63,66
3	4,30	9,93
4	3,18	5,84
5	2,78	4,60
6	2,57	4,03
7	2,45	3,71
8	2,37	3,50
9	2,31	3,36
10	2,26	3,25
11	2,23	3,17
12	2,20	3,11
13	2,18	3,06
14	2,16	3,01
15	2,15	2,98
16	2,13	2,95
17	2,12	2,92
18	2,11	2,90
19	2,10	2,88
20	2,09	2,86
∞	1,96	2,58

(*) É necessário frisar que, geralmente, os valores do parâmetro t de Student são listados em função do número de graus de liberdade ($N - 1$) e não em termos do número de resultados. (Veja E.M. Pugh e G.H. Winslow, *The Analysis of physical measurements*, Addison – Wesley, 1966)

Fonte: BACCAN, N. *et al.* Química Analítica Quantitativa Elementar, Ed. Edgar Blücher Ltda., 2001.

As seguintes interpretações podem ser feitas a partir do teste t .

1ª interpretação: quando o valor de t calculado for inferior ao valor de t tabelado maior será a confiança de que *não há diferença significativa entre os dois métodos empregados (ou entre os dois valores avaliados), ou seja:*

$$t_{\text{calculado}} < t_{\text{tabelado}} \Rightarrow \text{não há diferença significativa entre os valores ou os métodos}$$

2ª interpretação: quando o valor de t calculado for superior ou igual ao valor de t tabelado maior será a confiança de que *há diferença significativa entre os dois métodos empregados (ou entre os dois valores avaliados), ou seja:*

$$t_{\text{calculado}} \geq t_{\text{tabelado}} \Rightarrow \text{há diferença significativa entre os valores ou os métodos}$$

Se for usado um baixo nível de confiança pode ser concluído erroneamente que há uma diferença significativa entre ambos os métodos. Todavia, um alto nível de confiança requer a detecção de uma diferença muito grande. Recomenda-se que um maior número de testes seja efetuado para definir com mais segurança se os dois métodos são significativos.

11. Rejeição de Resultados

Algumas vezes, num conjunto de resultados ou dados analíticos, alguns valores diferem consideravelmente dos demais. Isso ocorre porque muitas vezes na realização de uma análise não é possível ter controle sobre certos erros acidentais. A aceitação ou rejeição desses valores deve ser feita por tratamentos estatísticos, sendo conhecidos vários testes para determinar se um dado ou resultado X_{suspeito} considerado *duvidoso* ou *suspeito* deva ou não ser aceito. O valor considerado suspeito é aquele discrepante dos demais valores medidos ou determinados. Em alguns casos, a série de dados ou medidas possui não apenas um, mas alguns valores considerados suspeitos. Nesses tratamentos estatísticos, há uma faixa dentro da qual as situações significativas devem ser enquadradas. A delimitação dessa faixa é difícil de ser estabelecida experimentalmente, pois: a) se for muito estreita, um dado aceitável ou correto pode ser erroneamente rejeitado; b) se for muito extensa, e, portanto, muito flexível, dados muito discrepantes e inaceitáveis podem ser incluídos no conjunto, comprometendo os resultados finais. A seguir, são apresentados três métodos estatísticos muito usados: Teste Q, Critério 4 s e Critério 2,5 s.

A aplicação do teste Q é ideal para um pequeno conjunto de dados.

11.1 Teste Q

Esse teste estatístico deve ser usado quando $3 \leq n \leq 10$, ou seja, para um pequeno número n de medidas. Consiste em calcular-se o parâmetro Q e compará-lo com o valor de Q disponível em tabelas. O parâmetro Q é calculado através da seguinte relação:

$$Q_{\text{calculado}} = \frac{|\text{Valor suspeito} - (\text{Valor mais próximo ao valor suspeito})|}{\text{Valor maior} - \text{valor menor (ou faixa)}}$$

A tabela 2.3 apresenta os valores de Q para os limites de confiança de 90%, 95% e 99%.

Tabela 2.3 – Valores do parâmetro estatístico Q para os limites de confiança de 90%, 95% e 99%

Número de Observações (N)	Q _{90%}	Q _{95%}	Q _{99%}
2	—	—	—
3	0,941	0,970	0,994
4	0,765	0,829	0,926
5	0,642	0,710	0,821
6	0,560	0,625	0,740
7	0,507	0,568	0,680
8	0,468	0,526	0,634
9	0,437	0,493	0,598
10	0,412	0,466	0,568

Fonte: BACCAN, N. *et al.* Química Analítica Quantitativa Elementar, Ed. Edgar Blücher Ltda., 2001.

A interpretação do teste consiste em:

- a) se o valor de Q calculado for maior ou igual ao valor de Q tabelado, o valor suspeito deve ser rejeitado, ou seja:

$$Q_{\text{calculado}} \geq Q_{\text{tabelado}} \Rightarrow X_{\text{suspeito}} \text{ deve ser rejeitado}$$

- b) se o valor de Q calculado for menor que o valor de Q tabelado, o valor suspeito deve ser aceito e incluído nos resultados finais, ou seja:

$$Q_{\text{calculado}} < Q_{\text{tabelado}} \Rightarrow X_{\text{suspeito}} \text{ deve ser aceito}$$

11.2 Critério 4s

Esse teste só deve ser empregado para um pequeno número de medidas ($n \leq 10$) e requer que $n \geq 4$. O princípio do método consiste em calcular-se a média aritmética $\bar{X}$ e o desvio padrão s dos dados ou resultados **sem considerar o valor duvidoso ou suspeito**, ou seja, esse dado é excluído no cálculo. A interpretação do teste consiste em:

- a) se o módulo da diferença entre o valor suspeito e a média aritmética for superior ou igual a quatro vezes o desvio padrão, o valor suspeito deve ser rejeitado, ou seja:

$$|X_{\text{suspeito}} - \bar{X}| \geq 4s \Rightarrow X_{\text{suspeito}} \text{ deve ser rejeitado}$$

- b) se o módulo da diferença entre o valor suspeito e a média aritmética for menor que quatro vezes o desvio padrão, o valor suspeito deve ser aceito, ou seja:

$$|X_{\text{suspeito}} - \bar{X}| < 4s \Rightarrow X_{\text{suspeito}} \text{ deve ser aceito}$$

11.3 Critério 2,5 s

O princípio desse teste é semelhante ao anterior, diferindo apenas na interpretação dos resultados. Entretanto, é um teste mais rigoroso e também requer que $n \geq 4$. Consiste no cálculo da média aritmética e do desvio padrão sem considerar o valor duvidoso ou suspeito (é excluído no cálculo). A interpretação do teste consiste em:

- a) se o módulo da diferença entre o valor suspeito e a média aritmética for superior ou igual a 2,5 vezes o desvio padrão, o valor suspeito deve ser rejeitado, ou seja:

$$|X_{\text{suspeito}} - \bar{X}| \geq 2,5s \Rightarrow X_{\text{suspeito}} \text{ deve ser rejeitado}$$

- b) se o módulo da diferença entre o valor suspeito e a média aritmética for menor que 2,5 vezes o desvio padrão, o valor suspeito deve ser aceito, ou seja:

$$|X_{\text{suspeito}} - \bar{X}| < 2,5s \Rightarrow X_{\text{suspeito}} \text{ deve ser aceito}$$

A aplicação desses três testes a um mesmo conjunto de dados não implica necessariamente que os resultados sejam idênticos, cabendo ao químico analítico a interpretação final, baseando em fatores compatíveis com a exatidão e a precisão requeridas, a finalidade da análise, entre outros fatores.

Os critérios 4s e 2,5s requerem um maior número de dados, pois quando são empregados para um menor conjunto de dados apresentam limitações. Recomenda-se que quando n for igual a quatro ($n = 4$) seja usado o critério 4s, ao invés do critério 2,5s. O teste Q é um dos testes mais aplicados, sendo satisfatoriamente aceito. Todavia, a estatística não deve ser utilizada aleatoriamente, sendo importante uma análise segura baseada nos seguintes princípios:

A vantagem da aplicação de testes estatísticos é que a decisão em rejeitar ou aceitar um resultado suspeito não é subjetiva.

- a) realizar uma estimativa da precisão do método usado;
- b) avaliar os dados a fim de verificar se o valor suspeito foi afetado por um erro muito grande, ou seja, um erro determinado;
- c) se possível, repetir a análise, pois a concordância ou não de um novo dado com os demais pode contribuir na decisão sobre a rejeição ou a aceitação do valor considerado suspeito;
- d) se a repetição da análise não for possível, recomenda-se a aplicação do teste Q;
- e) Se o valor suspeito não for rejeitado pelo teste Q é aconselhável adotar nos cálculos a mediana ao invés da média, visto que esse procedimento minimiza a influência do valor discordante.

Atividades de avaliação



1. Indique o número de algarismos significativos e a precisão absoluta e relativa de: a) Massa atômica do Mg (24,3050); b) Massa de 0,0500g; c) Velocidade da luz no vácuo = $2,99792458 \times 10^8$ m/s; d) $\log(9,000 \times 10^{-5})$; e) Número de Faraday: 96500 ± 10 .

Resposta. a) 6; $\pm 0,0001$; $\pm 4,11 \times 10^{-4} \%$; b) 3; $\pm 0,0001$ g; $\pm 0,20 \%$; c) 9; $\pm 0,00000001$ m/s $\times 10^8$; $\pm 3,34 \times 10^{-7}$; d) 5; $\pm 0,0001$; $\pm 2,47 \times 10^{-3} \%$; e) 4; ± 10 ; $\pm 1,04 \times 10^{-2} \%$

2. Expresse o resultado com o número correto de algarismos significativos: a) Massa molar de BaCl_2 ;
 b) $x = 38,2 + \sqrt{7,328 - (2,4)^3}$;
 c) $x = (0,1562 \times 28,27) - (0,1238 \times 35,64)$;
 d) $\log x = - \left(\frac{3,762 + 0,012}{1 \times 10^4} \right)$
 e) $x = 2,685 - \log(3,7 \times 10^4)$;
 f) $x = 10^{2,384}$;
 g) pH e pOH de uma solução de NaOH $1,05 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹

Resposta. a) 208,232; b) 27; c) 0,004; d) 0,999; e) -1,89; f) 242; g) 11,021; 2,979

3. Uma certa massa de 2,5g é medida numa balança com precisão de $\pm 0,0001$ g. Expresse essa massa em gramas e miligramas e, nesse caso, de quantos algarismos significativos é constituído o número?

Resposta. 2,5000g; $2,5000 \times 10^3$ mg; 5

4. Uma massa de NaCl pesando 25,2024g é dissolvida e diluída a 250,00 mL. Que massa de sal está contida numa alíquota de 20,00 mL da solução?

Resposta. 2,0162g;

5. Os valores de K_w a 5°C, 25°C e 55°C são respectivamente $1,85 \times 10^{-15}$, $1,008 \times 10^{-14}$ e $7,296 \times 10^{-14}$. Expresse o pK_w nessas temperaturas empregando o número apropriado de algarismos significativos.

Resposta. 14,733; 13,9965; 13,1369.

6. Na titulação de 24,98 mL de HCl foram gastos 35,50 mL de NaOH 0,0990 mol L⁻¹. Qual a concentração em mol L⁻¹ da solução ácida?

Resposta. 0,1407 mol L⁻¹

7. Que erro relativo se comete ao arredondar a massa atômica do hidrogênio de 1,00797 para 1,01? Numa análise onde o erro admissível é no máximo + 0,10%, é correto fazer-se esse arredondamento? Por quê?

Resposta. 0,20%; Não.

8. Cinco determinações de ferro num mineral apresentaram os seguintes resultados (em %): 67,48; 67,37; 67,47; 67,43; 67,40. Calcule o desvio médio e o desvio padrão (absoluto e relativo) de: a) uma simples medida; b) da média.

Resposta. a) $d = 0,036\%$; $d_{rel} = 0,053\%$; $s = 0,046\%$; $s_{rel} = 0,068\%$; b) $d_x = 0,016\%$; $d_{xrel} = 0,024\%$; $s_x = 0,021\%$; $s_{xrel} = 0,031\%$

9. Os seguintes resultados foram obtidos por um método que dá um desvio padrão de no máximo 5%: 30,15; 30,55; 30,20; 30,10. Calcule o desvio padrão relativo e avalie a precisão dos resultados.

Resposta. 6,61%

10. A % de um aditivo na gasolina foi medida 6 vezes, encontrando-se os seguintes resultados: 0,13; 0,12; 0,20; 0,16; 0,17 e 0,11%. Encontre o limite de confiança da média com um grau de 95% de confiança.

Resposta. 0,12 a 0,18

11. Seis alíquotas de uma solução foram analisadas quanto ao teor de Cl⁻, encontrando-se os seguintes valores (em %): 20,36; 19,98; 20,26; 20,18; 19,72 e 19,86. Quais os limites de confiança da média a um nível de 95% de confiança? Se o valor verdadeiro de Cl⁻ é 20,00%, a diferença entre o valor médio é estatisticamente significativa?

Resposta. a) 19,80 a 20,32; b) Não.

12. Os seguintes valores foram obtidos na determinação da massa atômica de Cádmio: 112,25; 112,36; 112,32; 112,30; 112,21 e 112,31. Se $X_v = 112,40$ a média dos valores difere significativamente do valor aceito?

Resposta. $t_{\text{calc}} = 5,08$ (difere).

- 13.** Foram feitas 2 séries **A** e **B** de medidas de massas de uma droga ativa em medicamentos. Na série **A** foram usadas 25,0 mg da amostra e, na série **B**, 100,0 mg. Em ambas as séries, o teor médio de droga ativa é de 80,0%. Os resultados em mg obtidos foram: **Série A** ($n = 5$, $X_v = 20,00$): 19,8; 20,3; 20,6; 19,2; 19,7 **Série B** ($n = 4$, $X_v = 80,00$): 81,1; 79,7; 80,4; 79,7. Que série tem maior: a) erro absoluto? b) erro relativo? c) precisão absoluta com 95% de confiança? d) precisão relativa com 95% de confiança?

Resposta. a) Série B; b) Série A; c) Série A; d) Série B.

- 14.** Os seguintes valores foram obtidos com relação ao percentual de um ácido orgânico numa amostra: 30,3; 31,1; 32,6; 36,7 e 28,9. Deve algum valor ser rejeitado pelo teste Q e pelo critério 2,5s?

Resposta. Teste Q (não); Critério 2,5s (sim)

- 15.** Na padronização de uma solução de NaOH foram obtidas as seguintes concentrações: 0,1026; 0,1103 e 0,1085 mol L⁻¹. Uma 4ª determinação deve ser efetuada. Qual a faixa da grandeza que esse valor deve situar-se a fim de que não seja rejeitado pelo teste Q?

Resposta. 0,0783 mol L⁻¹ a 0,1346 mol L⁻¹

- 16.** O valor de pH medido numa amostra sanguínea foi 7,93. O analista duvidando do resultado fez 3 repetições da medida: 7,42; 7,43 e 7,46. O valor suspeito pode ser rejeitado pelo teste Q? Pode concluir-se que houve erro sistemático?

Resposta. Sim; Sim.

Capítulo

3

Introdução à Análise Volumétrica

Objetivos

- Conhecer os conceitos fundamentais da análise volumétrica.
- Caracterizar as reações, os tipos de titulação e a detecção do ponto final em análise volumétrica.
- Empregar o conceito de padrão primário e discutir sobre a preparação de soluções padrões, enfatizando a sua importância em análise volumétrica.

A análise volumétrica é largamente utilizada na determinação de ácidos, bases, íons metálicos, oxidantes, redutores, entre outras espécies químicas. Compreende a medida do volume de uma solução de concentração exatamente conhecida que reage completamente com um constituinte a ser analisado. É uma das técnicas mais usadas e exatas da análise quantitativa.

1. Conceitos Fundamentais

A teoria da análise volumétrica não pode prescindir da discussão de determinados termos comumente utilizados.

Uma solução é denominada *solução padrão* quando a sua concentração é conhecida com exatidão. O uso dessa solução é fundamental na aplicação de uma análise volumétrica.

O processo experimental de uma tradicional análise volumétrica é denominado de *titulação* e consiste na titulometria na qual a quantidade medida é o volume da solução padrão que reage completamente com o analito. Outro tipo de titulação consiste na reação entre uma solução do analito com uma massa conhecida de um reagente padrão. Em geral, a titulação é conduzida em buretas adicionando-se lentamente a solução padrão à solução contendo o analito até que a reação se complete.

Na análise volumétrica, a solução padrão é conhecida como *titulante* e o constituinte de interesse, ou seja, o analito, é também denominado *titulado*.

O objetivo de toda titulação é atingir o *ponto estequiométrico*, mais habitualmente conhecido como *ponto de equivalência (P.E.)*, que é o ponto no decurso da titulação no qual a relação estequiométrica da reação volumétrica é alcançada. Nesse ponto da titulação, as quantidades de solução padrão e de quantidade de analito são exatamente equivalentes. Por exemplo, na titulação de ácido clorídrico com hidróxido de sódio, de acordo com a relação

Numa titulação, o ideal é que o ponto final se aproxime tanto quanto possível do ponto estequiométrico, para que o erro de titulação seja o menor possível.

estequiométrica da reação, o ponto de equivalência ocorre quando um mol de ácido clorídrico reage exatamente com um mol de hidróxido de sódio:



Na reação entre ácido sulfúrico e hidróxido de sódio, podem ocorrer duas diferentes reações, conforme a relação estequiométrica entre as espécies reagentes:



Na reação 1, a relação estequiométrica é 1:1, ou seja, no ponto de equivalência, 1 mol de ácido sulfúrico reage com 1 mol de hidróxido de sódio. Na reação 2, a relação estequiométrica é 1:2, ou seja, no ponto de equivalência, 1 mol de ácido sulfúrico reage com 2 mols de com hidróxido de sódio. Em cada uma dessas duas reações, diferentes pontos de equivalência são obtidos.

O ponto de equivalência não pode ser determinado experimentalmente, sendo possível apenas fazer uma estimativa de sua posição através da observação de modificações que ocorrem no sistema investigado. Desse modo, é referido como *ponto final (P.F.)* o ponto da titulação no qual é visualizada alguma mudança física ou química no sistema em estudo. Normalmente, essa mudança é visualizada por alteração da cor da solução, e nesse caso, o ponto é dito *ponto de viragem*.

O ponto final (P.F.) é prático enquanto o ponto estequiométrico (P.E.) é teórico. De um modo geral, numa titulação, o ponto final não coincide com o ponto estequiométrico. Desse modo, associado a uma titulação, há um erro, denominado *erro de titulação* (E.T.) definido em termos absolutos por:

$$\text{Erro de titulação (E.T.)} = (V_{\text{PF}} - V_{\text{PE}})$$

Expressando o erro de titulação em termos relativos (%), tem-se que:

$$\text{Erro de titulação (E.T.)} = \frac{(V_{\text{PF}} - V_{\text{PE}}) \times 100}{V_{\text{PE}}}$$

O erro de titulação pode assumir valores situados na faixa $0 \leq \text{E.T.} \leq 0$. Três situações são possíveis:

$$\text{a) Se } V_{\text{PF}} > V_{\text{PE}} \Rightarrow \text{E.T.} > 0$$

$$\text{b) Se } V_{\text{PF}} < V_{\text{PE}} \Rightarrow \text{E.T.} < 0$$

$$\text{c) Se } V_{\text{PF}} = V_{\text{PE}} \Rightarrow \text{E.T.} = 0$$

Se, no ponto final, o equilíbrio não estiver muito deslocado para a direita, a variação da propriedade observada será apenas gradual, dificultando a visualização do final da reação, implicando em erro de titulação.

O ponto final de uma titulação é experimentalmente observado pela mudança de cor do sistema investigado ou então através de uma resposta assinalada instrumentalmente. O ideal é que o ponto final coincida com o ponto estequiométrico ou então se aproxime o mais possível desse ponto.

2. Características das Reações Empregadas em Métodos Volumétricos

De modo a ser empregada em métodos volumétricos, a reação entre o analito e o titulante deve apresentar as seguintes características:

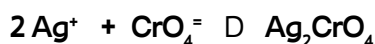
- 1) Deve ser estequiométrica, ou seja, a reação entre o titulante e o titulado deve ser bem definida e perfeitamente conhecida a fim de que a composição da amostra seja determinada com exatidão;
- 2) Deve processar-se quantitativamente no ponto final e, portanto, deve ser completa, ou seja, o equilíbrio da reação deve deslocar-se o mais possível para a direita a fim de que a mudança na propriedade física ou química observada seja muito acentuada;
- 3) Deve ser rápida a fim de que a titulação, um processo conduzido gota a gota, não seja demasiadamente demorada;
- 4) Deve ser de fácil detecção do ponto final a fim de que o erro de titulação seja o menor possível;
- 5) A mudança da propriedade física ou química observada quando a reação se completa deve ser acentuada e brusca;
- 6) Não devem ocorrer reações paralelas, ou seja, as interferências devem ser mínimas e, desse modo, a reação entre o analito e a solução padrão deve ser praticamente específica.

3. Tipos de Titulação

Dois tipos de titulação são muito empregados: método direto e método indireto ou titulação por retorno.

3.1 Método Direto

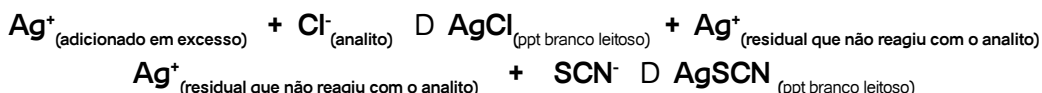
O método de titulação direta consiste na adição de titulante a uma solução do titulado até que a reação se complete. É o método mais empregado. Um exemplo do método direto comumente empregado consiste na determinação de íons cloreto presentes em amostras de água usando-se AgNO_3 como solução padrão, e $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ como indicador. Ocorrem as seguintes reações:



O ponto da titulação no qual o indicador muda de cor é denominado ponto final da titulação. Além do uso de indicadores, podem ser empregados outros meios de determinação do ponto final da titulação, sendo a potenciometria muito usada com essa finalidade.

3.2 Método Indireto ou Titulação por Retorno

No método indireto ou titulação por retorno, um excesso conhecido de um reagente padrão apropriado é adicionado à amostra. O excesso do reagente padrão que não reagiu com o analito é titulado com outro titulante padrão. Um tradicional exemplo desse tipo de titulação conhecido como *Método de Volhard* é muito utilizado na determinação de haletos. A amostra contendo o haleto (analito) é tratada com um excesso exatamente conhecido de solução padrão de AgNO_3 . Parte dos íons Ag^+ reage com o analito, restando o excesso sem reagir. Essa quantidade excedente de íons Ag^+ é titulada com uma solução padrão de KSCN . Conhecendo-se as concentrações das soluções padrões de AgNO_3 e KSCN e o volume consumido na titulação, determina-se o volume excedente de íons Ag^+ . Considerando que o volume de AgNO_3 adicionado à amostra é conhecido, calcula-se facilmente o teor do analito na amostra. Esse método emprega como indicador do ponto final da titulação, soluções de Fe^{3+} que forma um complexo vermelho com íons SCN^- .



As titulações por retorno são usadas quando o ponto final da titulação direta não é nítido, ou se a reação do analito com um reagente padrão é lenta, sendo necessário um excesso de titulante para que a reação se complete.

4. Detecção do Ponto Final

Existem várias modos de detectar o ponto final de uma titulação.

As soluções de fenolftaleína são estáveis. O reagente é incompatível com agentes oxidantes fortes. Pode irritar a pele, os olhos e o trato respiratório.

- 1. Uso de indicadores:** indicadores são substâncias que possuem a característica de mudar de cor conforme a variação de alguma propriedade da solução. Por exemplo, a fenolftaleína ($\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4$), um indicador de pH, tem a propriedade de ficar rosa em meio alcalino e incolor em meio ácido.
- 2. Formação de precipitados coloridos:** o final de uma titulação pode ser assinalado pela formação de um precipitado colorido. Por exemplo, na titulação de íons cloreto com solução padrão de nitrato de prata usando-se cromato de potássio como indicador, o ponto final é detectado pela formação do precipitado colorido cromato de prata. As seguintes equações expressam as reações que ocorrem nessa titulação:



Pelo fato de serem formados dois precipitados de diferentes cores, o final da reação é visualizado pelo aparecimento de uma cor mista.

3. Formação de complexos coloridos: a formação de complexos coloridos é outro modo de identificação do final de uma reação. Por exemplo, na titulação por retorno de íons iodeto por tratamento com solução padrão de nitrato de prata, o excesso dessa solução padrão é titulado com solução padrão de tiocianato de potássio, usando-se como indicador uma solução de Fe^{3+} :

$$\text{I}^- + \text{Ag}^+_{\text{(adicionado em excesso)}} \rightarrow \text{AgI}_{\text{(precipitado amarelo)}} + \text{Ag}^+_{\text{(excesso que não reagiu com iodeto)}}$$


As diferentes colorações dos dois precipitados mascaram a cor vermelha do complexo, de tal modo que o final da reação é visualizado pelo aparecimento de uma cor mista, levemente amarronzada.

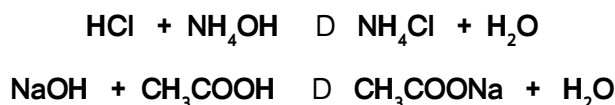
4. Métodos instrumentais: esses métodos envolvem medidas de propriedades do sistema investigado, tais como as propriedades elétricas (voltagem, condutividade, corrente elétrica) e óticas (por exemplo, absorbância) destacando-se os métodos eletroanalíticos (potenciometria e condutometria) e os métodos espectrofotométricos.

5. Classificação dos Métodos Volumétricos

De acordo com a reação que ocorre entre o titulante e o analito, os métodos volumétricos são classificados em quatro classes: volumetria de neutralização ou volumetria ácido-base, volumetria de precipitação, volumetria de formação de complexos e volumetria de oxidação-redução.

5.1 Volumetria Ácido-Base ou Volumetria de Neutralização

Esse método volumétrico caracteriza-se pela titulação de um ácido com uma solução padrão alcalina ou de uma base com uma solução padrão ácida. O ponto final pode ser detectado pelo uso de indicadores ou então potenciométricamente, acompanhando-se a variação de pH ao longo do processo.



Nos métodos de titulação gravimétrica, não ocorrem os erros inerentes aos métodos de titulação volumétrica, tais como: erros de drenagem, erros de leitura e variação da temperatura durante o processo de titulação.

5.2 Volumetria de Precipitação

Na volumetria por precipitação, a reação entre o titulante e o analito caracteriza-se pela formação de um composto pouco solúvel, chamado precipitado. Na titulação do íon brometo com solução padrão de nitrato de prata, forma-se brometo de prata, um precipitado de coloração amarelo claro:



5.3 Volumetria de Oxidação-Redução

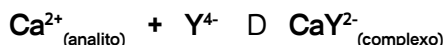
A volumetria de oxidação-redução caracteriza-se pela titulação com um agente oxidante, se o analito for um agente redutor ou então com um agente redutor, caso o analito seja oxidante. A reação entre o analito e o titulante caracteriza-se pela transferência de elétrons entre essas duas espécies químicas.

Por exemplo, na análise de íons Fe^{2+} em meio ácido, um titulante muito empregado é o KMnO_4 um poderoso agente oxidante:



5.4 Volumetria de Formação de Complexos

Na volumetria de formação de complexos, o titulante forma um complexo com o analito. Um titulante muito empregado é o ácido etilenodiaminotetraacético ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$), comumente chamado de EDTA e que apresenta uma grande habilidade em formar complexos com íons metálicos por ter seis sítios de ligação, dos quais, quatro são grupos carboxílicos e dois grupos amínicos. Considerando a representação do ânion do EDTA tradicionalmente aceita como Y^{4-} , pode ser citada, como exemplo, a seguinte reação:



Um padrão primário deve ser dessecado antes da pesagem.

6. Padrões Primários

Um *padrão primário* é um reagente que possui características especiais e que é utilizado como referência numa análise volumétrica. Os seguintes requisitos devem ser preenchidos por um reagente padrão primário:

1. Idealmente, o reagente deve ser de elevada pureza, ou seja, o percentual de impurezas deve estar situado entre 0,01 a 0,02%;
2. Se a pureza do padrão primário não for absoluta, o reagente deve ser facilmente purificado e as impurezas devem ser inertes e facilmente identificáveis;
3. Deve ser de fácil obtenção, dessecação, pesagem e conservação;

4. A estabilidade, quando exposto ao ar e quando submetido ao processo de dessecação, é uma importante propriedade que deve ser apresentada por um padrão primário;
5. Não deve ser higroscópico e nem eflorescente, ou seja, não deve perder água de cristalização quando exposto ao ar;
6. Com relação à solubilidade, o padrão primário deve ser bastante solúvel para que a massa pesada seja completamente dissolvida;
7. A fim de que os erros de pesagem sejam os menores possíveis, o padrão primário deve ter uma massa molar relativamente elevada.

A exatidão dos resultados é dependente das propriedades apresentadas por esse reagente. Infelizmente, a disponibilidade de substâncias que preencham os requisitos necessários a um padrão primário não é muito grande, destacando-se como reagentes de referência: biftalato de potássio, carbonato de sódio, ácido benzoico, cloreto de sódio, oxalato de sódio, ácido oxálico, trióxido de arsênio, iodato de potássio, dicromato de potássio, entre outros.

7. Características e Preparação de Soluções Padrões

As *soluções padrões* são soluções de concentração exatamente conhecida. São soluções de fundamental importância na análise volumétrica e devem preencher os seguintes requisitos:

1. Possuir grande estabilidade, ou seja, não devem sofrer decomposição para que a sua concentração permaneça invariável por longo período;
2. Reagir rapidamente com o analito e de forma seletiva e completa.

As soluções padrões podem ser preparadas por dois distintos métodos: método direto e método indireto.

7.1 Método direto

Nesse método, a solução é preparada com um reagente padrão primário. O método consiste na pesagem de uma massa exatamente conhecida do padrão previamente dessecado. O reagente é dissolvido em água destilada ou desionizada e a solução obtida é diluída a um volume conhecido com exatidão. A concentração exata dessa solução padrão é determinada a partir de cálculos simples, considerando-se as seguintes relações:

$$\text{Concentração molar (mol L}^{-1}\text{)} = \frac{\text{número de mols do soluto}}{\text{volume da solução (L)}}$$

O ideal é que as soluções padrões sejam estáveis, ou seja, que suas concentrações não variem com o tempo. No entanto, isso não ocorre na prática, e, muitas vezes, é necessário repadronizar a solução.

Essa relação pode ser também expressa em termos de milimols:

$$\text{Concentração molar (milimol L}^{-1}\text{)} = \frac{\text{número de milimols do soluto}}{\text{volume da solução (mL)}}$$

O número de mols e de milimols do soluto são dados respectivamente, pela relação entre a massa pesada (g ou mg) e a massa molar (g mol^{-1} ou mg milimol^{-1}) do reagente:

$$\text{n}^{\circ}\text{de mols (ou milimols) do soluto} = \frac{\text{massa pesada (g) ou (mg)}}{\text{massa molar (g mol}^{-1}\text{) ou (g milimol}^{-1}\text{)}}$$

A seguinte relação é encontrada relacionando as equações anteriormente descritas:

$$\text{Concentração molar (mol L}^{-1}\text{ ou milimol mL}^{-1}\text{)} = \frac{\text{massa pesada (g) ou (mg)}}{\text{massa molar (g mol}^{-1}\text{ ou mg milimol}^{-1}\text{) x volume da solução (L ou mL)}}$$

A concentração *exata* da solução é dada pela relação entre a massa exatamente pesada e o volume exato de diluição, ou seja, a solução preparada é uma solução padrão. A concentração de soluções padrões é expressa com um número de algarismos significativos compatível com as medidas realizadas experimentalmente. Normalmente, são utilizadas quatro casas decimais para expressar a concentração dessas soluções.

7.2 Método Indireto

Normalmente são usadas quatro casas decimais para expressar a concentração de uma solução padrão. Por exemplo, solução de NaOH $0,1006 \text{ mol L}^{-1}$, solução de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ $0,1247 \text{ mol L}^{-1}$.

Se o reagente usado na preparação da solução padrão não for padrão primário, a solução padrão não pode ser preparada pelo método direto. O método indireto consiste na preparação da solução numa concentração aproximada àquela desejada, pesando-se uma massa adequada do reagente e diluindo-se a um volume conveniente. Como o reagente usado na preparação da solução não é um padrão primário, a relação entre a massa pesada e o volume de diluição possibilita apenas o conhecimento de uma concentração *aproximada* da solução. Para que a solução preparada passe a ser uma solução padrão, deve ser aplicado o processo de *padronização*. A solução padronizada é conhecida como *padrão secundário* e a sua concentração está sujeita a uma maior incerteza que uma solução preparada pelo método direto a partir de um padrão primário.

7.3 Padronização de Soluções

A padronização pode ser efetuada por dois métodos: *método de padronização 1* e *método de padronização 2*.

Método de padronização 1: consiste na pesagem de uma massa adequada de um padrão primário previamente dessecado, dissolução em água destilada ou desionizada e titulação da massa dissolvida com a solução a ser padronizada. Os cálculos envolvidos na determinação da concentração exata da solução preparada baseiam-se na massa do padrão primário e no volume consumido na titulação.

Considerando que **a** mols do titulante **A** reage com **b** mols do analito **B**, a reação que ocorre na titulação pode ser descrita pela seguinte equação:



Nessa equação **a** e **b** são os coeficientes estequiométricos da reação entre A e B. A partir da relação estequiométrica tem-se a seguinte relação:

$$a (\text{n}^\circ \text{ mols B}) = b (\text{n}^\circ \text{ mols A})$$

Levando em consideração o volume gasto na titulação e a relação molar, para o titulado **B**, tem-se a seguinte relação:

$$\text{mol L}^{-1} = \frac{\text{número de mols do B}}{\text{volume gasto (em litros L)}}$$

Portanto: **número de mols de B = mol L⁻¹ x volume gasto (em litros L)**

Para o padrão primário **A** tem-se que:

$$\text{Número de mols de A} = \left(\frac{\text{massa pesada (m) de A}}{\text{massa molar de A}} \right)$$

Combinando-se essas equações encontra-se a seguinte relação:

$$a (\text{mol L}^{-1} \times \text{volume gasto (L)})_B = b \left(\frac{\text{massa pesada (m) de A}}{\text{massa molar (MM)}_A} \right)$$

A concentração exata da solução B é obtida pela equação a seguir:

$$(\text{mol L}^{-1})_B = b \left(\frac{\text{massa pesada (m) de A}}{a [\text{volume gasto (L)}]_B \times [\text{massa molar (MM)}_A]} \right)$$

Método de Padronização 2: consiste na titulação da solução a ser padronizada com uma solução padrão previamente preparada. Os cálculos envolvidos nesse processo de padronização são muito simples e baseiam-se no volume medido da solução a ser padronizada, no volume consumido na titulação e na concentração da solução padrão.

É possível a determinação da concentração de qualquer uma das substâncias que participam da reação bem como do produto formado, conhecendo-se a estequiometria da reação, a concentração exata de um dos reagentes e o volume do outro reagente (ou do produto).

Considerando a relação molar tem-se que:



Para o titulante A, tem-se que:

$$[\text{número de mols}]_A = [\text{mol L}^{-1} \times \text{volume da solução (L)}]_A$$

Para o titulado B:

$$[\text{número de mols}]_B = [\text{mol L}^{-1} \times \text{volume da solução (L)}]_B$$

Aplicando-se essas equações, na equação que expressa a relação molar, obtém-se a seguinte relação:

$$a [\text{mol L}^{-1} \times \text{volume da solução (L)}]_B = b [\text{mol L}^{-1} \times \text{volume da solução (L)}]_A$$

A partir dessa equação, obtém-se a concentração exata da solução B:

$$\text{mol L}^{-1} \text{ da solução B} = b \frac{[\text{mol L}^{-1} \times \text{volume da solução (L)}]_A}{a [\text{volume da solução (L)}]_B}$$

Quando possível, o padrão primário empregado na padronização de uma solução deve ter a mesma natureza química da substância a ser titulada pela solução padronizada. Por exemplo, a solução de HCl deve ser padronizada com o padrão primário Na_2CO_3 quando esta solução ácida for utilizada na análise do teor de Na_2CO_3 em soda cáustica; a solução de KMnO_4 deve ser padronizada com uma solução padrão de ferro quando esta solução oxidante for utilizada na análise do teor de ferro em minérios, ligas, e outras amostras contendo esse metal.

Atividades de avaliação



- Com relação aos reagentes padrões primários, responda:
 - Que características devem ser apresentadas por esse reagente?
 - Por que não devem ser higroscópicos?
 - Por que devem ser bastante solúveis?
 - Por que devem ter massa molar relativamente elevada?
 - Por que não devem ser eflorescentes?
- Cite exemplos de reagentes padrões primários.
- Explique por que NaOH e HCl não são padrões primários.
- Por que na obtenção de soluções padrões de hidróxido de sódio e de ácido clorídrico é necessária a padronização após a preparação? Como são padronizadas?
- Qual a expressão matemática que define o erro de titulação (E.T.)? Quando o seu valor é nulo?

6. Que diferença fundamental há entre ponto de equivalência ou ponto estequiométrico (P.E.) e o ponto final (P.F.) numa titulação?
7. Em que consiste a titulação por retorno e quando deve ser empregada?
8. Determine a concentração molar das seguintes soluções:
a) H_2SO_3 contendo 12,6493 g de SO_2 por litro; b) solução de HClO_4 (37% em massa, $d = 1,67 \text{ g mL}^{-1}$); c) solução preparada pela dissolução de 7,82g de NaOH e 9,26g de Ba(OH)_2 em água e diluição a 500,00 mL. **Resposta:** a) $0,1975 \text{ mol L}^{-1}$; b) $6,15 \text{ mol L}^{-1}$; c) $0,4990 \text{ mol L}^{-1}$
9. Descreva a preparação de 1 litro de solução de HCl 5 mol L^{-1} a partir do ácido concentrado ($d = 1,19 \text{ g/mL}$; 37,5 %).
10. A partir da solução 5 mol L^{-1} descrita na questão 9, prepare 250,00 mL de solução $0,25 \text{ mol L}^{-1}$. Que volume da solução anteriormente preparada deve ser utilizado na preparação da nova solução? **Resposta:** 12,50 mL.
11. Deseja-se preparar 200,00 mL de solução padrão de biftalato de potássio ($\text{C}_6\text{H}_4\text{COOKCOOH}$) $0,1150 \text{ mol L}^{-1}$. Que massa do padrão primário deve ser pesada? **Resposta:** 4,6943 g.
12. Uma determinada amostra de soro fisiológico foi analisada e constatou-se que ela possui um teor de 0,88 % de NaCl . Expresse esse resultado em mol L^{-1} de NaCl e em % de Na^+ .
13. Numa titulação, o volume consumido de titulante foi 22,35 mL. Sabendo que o volume do ponto estequiométrico é 23,05 mL, determine o erro de titulação em termos percentuais. **Resposta:** - 3,04%
14. Que faixa de massa de biftalato de potássio deve ser usada na padronização de NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de modo que o volume de base gasto na titulação esteja compreendido entre 40,00 mL e 45,00 mL? **Resposta:** 0,8169g a 0,9190g

4

Capítulo

Volumetria Ácido-Base

Objetivos

- Conhecer o comportamento de indicadores ácido-base.
- Analisar os equilíbrios químicos envolvidos na titulação de ácidos com bases bem como de bases com ácidos através das curvas de titulação.

1. Introdução

Essa classe de método volumétrico consiste na titulação de ácidos com soluções padrões alcalinas ou de bases com soluções padrões ácidas, caracterizando-se por variações de pH ao longo do processo. As equações a seguir ilustram, respectivamente, as reações que ocorrem na titulação de uma base forte e de uma base fraca com uma solução padrão de um ácido forte:



A fim de que a reação com o analito seja completa, os reagentes ou soluções padrões empregados como titulantes devem ser ácidos ou bases fortes. Por conseguinte, não são comumente usados ácidos ou bases fracas como reagentes padrões, pelo fato de reagirem incompletamente com o analito.

A volumetria ácido-base compreende também as titulações de deslocamento nas quais o ânion de um ácido fraco é deslocado de seu sal por titulação com ácido forte, ou um cátion de uma base fraca é deslocado de seu sal por titulação com uma base forte.

Apesar de ser designada frequentemente de *volumetria de neutralização*, o pH no ponto estequiométrico (P.E.) não é necessariamente 7,0, dependendo de vários fatores, como a natureza, a concentração e a força relativa dos ácidos e das bases envolvidos no processo. Além disso, em reações com ácidos e/ou bases fracas ocorrem efeitos tamponantes e a hidrólise de sais, e, dependendo do sistema, o pH no ponto estequiométrico desloca-se para regiões ácidas ou alcalinas.

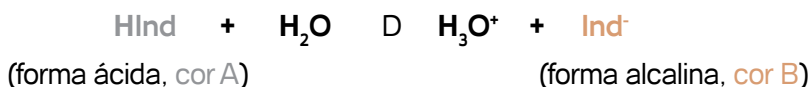
Analitos que não sejam originalmente ácidos ou bases podem ser determinados por volumetria de neutralização desde que sejam convertidos às formas ácidas ou alcalinas.

2. Indicadores Ácido-Base

Os indicadores ácido-base são substâncias cuja coloração em solução depende do pH do meio. Possuem natureza orgânica e são ácidos ou bases fracas, cujas formas dissociadas apresentam diferentes cores das formas não-dissociadas. As reações de associação ou dissociação são complexas, ocorrendo reagrupamentos estruturais internos que resultam em mudanças de cor, sendo, portanto, responsáveis pelas propriedades indicadoras.

2.1 Indicadores Ácidos

O comportamento desses indicadores representados genericamente por **HInd** pode ser descrito pelo equilíbrio de dissociação:



Quanto mais ácida uma substância, isto é, quanto maior o valor de K_a , menor será o valor de seu pK_a .

As mudanças estruturais que ocorrem internamente na dissociação, causam alterações de cor, a qual depende da concentração de H_3O^+ e, naturalmente, do pH. Considerando que o indicador HInd comporta-se como um ácido fraco, a seguinte equação expressa sua constante de dissociação:

$$K_{\text{Ind}} = \frac{[\text{Ind}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HInd}]} \quad (4.1) \quad \text{onde:}$$

K_{Ind} = constante de dissociação do indicador ácido

Expressando a concentração $[\text{H}_3\text{O}^+]$ como igual à concentração de $[\text{H}^+]$, a equação (4.1) pode ser reescrita como:

$$K_{\text{Ind}} = \frac{[\text{Ind}^-][\text{H}^+]}{[\text{HInd}]} \quad (4.2)$$

Rearranjando a equação (4.2):

$$\frac{K_{\text{Ind}}}{[\text{H}^+]} = \frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} \quad (4.3)$$

Analisando a equação (4.3), observa-se que a relação entre as concentrações das formas ácida e alcalina depende do pH. Se a concentração de íons hidrogênio for igual à constante de dissociação do indicador, ou seja $[\text{H}^+] = K_{\text{Ind}}$ significa que 50% do indicador encontra-se na forma ácida e 50% na forma alcalina.

Em soluções muito ácidas, o equilíbrio da reação de dissociação desloca-se para a esquerda predominando a cor A, enquanto a cor B prevalece quando a $[H_3O^+]$ é pequena, pois o equilíbrio desloca-se para a direita. As duas cores coexistem em toda a faixa de pH. No entanto, há uma concentração mínima dessas formas que pode ser visualizada na presença da outra. A mudança de cor ocorre numa faixa reduzida de pH, conhecida como *Zona de Transição (Z.T.)*, geralmente compreendida entre duas unidades de pH. Essa faixa depende da capacidade do analista em detectar pequenas mudanças de coloração, pois o olho humano não tem muita sensibilidade para diferenciar alterações das cores numa solução contendo a mistura HInd e Ind⁻.

Para que a mudança de cor seja distinguida, é necessário um excesso da concentração de uma forma do indicador em relação à outra. Geralmente, o deslocamento do equilíbrio sinalizado pela mudança de cor só é visualizado quando houver excesso de cerca de 10 vezes de uma cor em relação à outra. A partir dessas considerações encontra-se a faixa de transição de pH requerida para que ocorra a mudança de coloração. Duas situações podem ocorrer:

1) quando apenas a cor da forma não ionizada [HInd] é visualizada:

$$[HInd] \geq 10 [Ind^-] \quad (4.4)$$

Substituindo-se a equação (4.4) na equação (4.3):

$$\frac{K_{Ind}}{[H^+]} = \frac{[Ind^-]}{10[HInd]} \quad (4.5)$$

Aplicando-se logaritmo:

$$\frac{K_{Ind}}{[H^+]} = \log \frac{[Ind^-]}{10}$$

$$\text{Portanto: } pH = pK_{Ind} - 1 \quad (4.6)$$

Nessas condições, o indicador encontra-se na forma ácida, apresentando a cor A.

2) quando apenas a cor da forma ionizada [Ind⁻] é visualizada:

$$[Ind^-] \geq 10 [HInd] \quad (4.7)$$

Substituindo-se a equação (4.7) na equação (4.3), temos:

$$\frac{K_{Ind}}{[H^+]} \Rightarrow \frac{10 [HInd]}{[HInd]} \Rightarrow \frac{K_{Ind}}{[H^+]} = 10 \Rightarrow \frac{[H^+]}{K_{Ind}} = \frac{1}{10}$$

Um indicador ácido-base é um ácido orgânico fraco ou uma base orgânica fraca, cuja forma não dissociada possui cor diferente daquela apresentada por sua base conjugada ou por seu ácido conjugado.

Aplicando-se logaritmo:

$$\log [H^+] - \log K_{\text{Ind}} = \log (1/10)$$

$$\text{Portanto: } \text{pH} = \text{p}K_{\text{Ind}} + 1 \quad (4.8)$$

Sob essas condições, o indicador na forma alcalina apresenta a cor B. Combinando-se as equações (4.6) e (4.8), obtemos a relação:

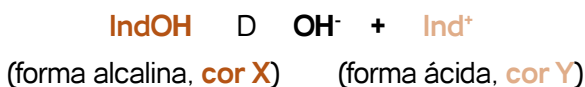
$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{Ind}} \pm 1 \quad (4.9)$$

Essa relação é denominada *Zona ou Faixa de Transição* do indicador ácido que corresponde à faixa de duas unidades de pH na qual ocorre a transição de cor do indicador. O intervalo de mudança de cor é determinado experimentalmente com o auxílio de soluções tampões por comparação visual ou mais precisamente através de métodos instrumentais.

A equação (4.9) indica apenas um comportamento médio, variando de indicador para indicador. Alguns indicadores requerem variações de pH menores, enquanto outros exibem faixas maiores. Além disso, a visualização da transição de cor varia de observador para observador, pois alguns indivíduos têm dificuldades em detectar acuradamente certas variações de cor. Como a mudança de cor só ocorre numa faixa estreita de pH, algumas vezes é difícil decidir a coloração que assinala o ponto final, dificuldade que pode ser contornada acompanhando-se a titulação potenciométricamente.

2.2 Indicadores Básicos

O comportamento desses indicadores representados por **IndOH** pode ser descrito pelo equilíbrio:



A cor adquirida pelo indicador depende da concentração de OH^- , e, conseqüentemente, do pOH. O indicador comporta-se como base fraca, e sua constante de dissociação é dada pela relação:

$$K_{\text{Ind}} = \frac{[\text{Ind}^+][\text{OH}^-]}{[\text{IndOH}]} \quad (4.10) \quad \text{onde:}$$

K_{Ind} = constante de dissociação do indicador básico

Rearranjando a equação (4.10):

$$\frac{K_{\text{Ind}}}{[\text{OH}^-]} = \frac{[\text{Ind}^+]}{[\text{IndOH}]} \quad (4.11)$$

Da mesma forma que os indicadores ácidos, é necessário usar experimentalmente um excesso de cerca de 10 vezes da concentração de uma

forma do indicador em relação à outra para que um observador distinga a variação de cor durante a titulação. A partir dessas considerações, encontra-se a faixa de transição de pOH requerida para que ocorra a mudança de coloração. Portanto, duas situações devem ser consideradas:

1) Quando apenas a cor da forma não ionizada [IndOH] é visualizada, então:

$$[\text{IndOH}] \geq 10 [\text{Ind}^+] \quad (4.12)$$

Substituindo-se a equação (4.12) na equação (4.11):

$$\frac{K_{\text{Ind}}}{[\text{OH}^-]} = \frac{[\text{Ind}^+]}{10[\text{IndOH}]} \Rightarrow \frac{K_{\text{Ind}}}{[\text{OH}^-]} = \frac{1}{10}$$

Aplicando-se logaritmo: $\log [\text{OH}^-] - \log K_{\text{Ind}} = \log 10$

$$\text{pOH} = \text{p}K_{\text{Ind}} - 1 \quad (4.13)$$

Nessas condições, o indicador encontra-se na forma alcalina e assume a cor X.

2) Quando apenas a cor da forma ionizada [Ind⁺] é visualizada, tem-se que:

$$[\text{Ind}^+] \geq 10 [\text{IndOH}] \quad (4.14)$$

Substituindo-se a equação (4.14) na equação (4.11):

$$\frac{K_{\text{Ind}}}{[\text{OH}^-]} = \frac{10 [\text{IndOH}]}{[\text{IndOH}]} \Rightarrow \frac{K_{\text{Ind}}}{[\text{OH}^-]} = 10$$

Aplicando logaritmo, tem-se que:

$$\log [\text{OH}^-] - \log K_{\text{Ind}} = \log (1/10)$$

$$\text{pOH} = \text{p}K_{\text{Ind}} + 1 \quad (4.15)$$

Nesse caso, o indicador apresenta-se na forma ácida com a cor Y.

Combinando-se as equações (4.13) e (4.15):

$$\text{pOH} = \text{p}K_{\text{Ind}} \pm 1 \quad (4.16)$$

Tal como ocorre com os indicadores ácidos, essa relação é denominada *Zona ou Faixa de Transição* do indicador básico e compreende duas unidades de pH.

A Tabela 4.2 apresenta as propriedades de importantes indicadores ácido-base.

A relação entre as concentrações da forma ácida e da alcalina de um indicador pode ser controlada pela concentração dos íons hidrogênio.

Um típico indicador com uma constante de dissociação de $1,0 \times 10^{-3}$, ou seja, $\text{p}K_{\text{Ind}}$ igual a 3,0, possui uma Z.T. variando entre 2 a 4.

Tabela 4.2

Propriedades de alguns indicadores ácido-base			
INDICADOR	pK_{ind} ($\mu=0,1$ e $T=20^{\circ}C$)	Z.T. (pH)	MUDANÇA DE COR
INDICADOR ÁCIDO			
Azul de Bromotimol	7,1	6,0 – 7,6	Amarelo a azul
Fenolftaleína	9,3	8,0 – 10,0	Incolor a rosa
Verde de Bromocresol	4,7	3,8 – 5,4	Amarelo a azul
INDICADOR BÁSICO			
Alaranjado de Metila	3,5	3,1 – 4,4	Vermelho a amarelo alaranjado
Alizarina Amarela	11,1	10,1 – 12,0	Amarelo a laranja avermelhado
Vermelho de Metila	5,00	4,4 – 6,2	Vermelho a amarelo

Fonte: BACCAN, N. *et al.* Química Analítica Quantitativa Elementar, Ed. Edgar Blucher Ltda., 2001.

3. Variáveis que Influenciam o Comportamento e a Zona de Transição dos Indicadores

Os limites da zona de transição dos indicadores são arbitrários e dependem da sensibilidade visual do analista, bem como das propriedades do indicador. Além disso, algumas cores são de difícil distinção e visualização.

A Tabela 4.3 mostra a zona de transição teórica encontrada pela equação 4.16 e a zona de transição observada experimentalmente para quatro indicadores muito utilizados.

Tabela 4.3

Zonas de transição teórica e prática de alguns indicadores			
INDICADOR	pK_{ind}	pH da Z.T. (Teórica)	pH da Z.T. (Real)
Azul de Bromotimol	7,1	6,1 a 8,1	6,0 a 7,6
Azul de Bromofenol	3,8	2,8 a 4,8	3,0 a 4,6
Fenolftaleína	9,3	8,3 a 10,3	8,0 a 10,0
Alaranjado de Metila	3,5	2,5 a 4,5	3,1 a 4,4

Os seguintes fatores afetam o comportamento dos indicadores interferindo na zona de transição, ou seja, alteram o pH ou o pOH nos quais ocorre a mudança de cor: temperatura, concentração de eletrólitos, presença de solventes orgânicos e de partículas coloidais, grau de ionização e concentração do indicador. Alguns desses fatores podem acarretar variações de até uma ou mais unidades de pH ou pOH.

3.1 Temperatura

Os efeitos da temperatura sobre a zona de transição do indicador são determinados pela influência que esse parâmetro físico tem sobre o pH e o pOH. Por exemplo, em soluções de HCl diluído, o pH é insensível a aumentos da temperatura, porém o decréscimo do pOH é acentuado. A Tabela 4.4 mostra a influência da temperatura sobre o alaranjado de metila, a fenolftaleína e o violeta de metila.

Tabela 4.4

Efeito da temperatura sobre alguns indicadores			
T	Zona de Transição (Z.T.)		
	Alaranjado de Metila	Fenolftaleína	Violeta de Metila
18 oC	3,1 a 4,4	8,3 a 10,0	0,1 a 3,2
100 oC	2,5 a 3,7	8,1 a 9,0	0,5 a 1,7

3.2 Presença de Eletrólitos

Os eletrólitos afetam o equilíbrio de dissociação dos indicadores, pois afetam a força iônica, causando o conhecido **efeito salino**. A força iônica μ é definida pela equação a seguir:

$$\mu = \frac{1}{2} \sum (c_i z_i^2) \quad (4.17) \text{ onde:}$$

μ = força iônica da solução eletrolítica; c_i = concentração de um dado íon i ; z_i = carga do íon i .

Em condições de altas forças iônicas, os indicadores podem existir como íons dipolares. Em solventes de baixa constante dielétrica, cada espécie deve ser considerada como constituída de n átomos univalentes, onde n = carga total incluindo as cargas dipolares. A Tabela 4.5 a seguir ilustra a influência da força iônica sobre o pK_{ind} ($pK_{ind} = -\log K_{ind}$).

Tabela 4.5

Influência da força iônica sobre o pK_{ind} de indicadores			
Indicador	pK_{ind}		
	$\mu = 0,01$	$\mu = 0,1$	$\mu = 0,5$
Azul de Bromotimol	7,19	7,10	6,9
Azul de Bromofenol	4,06	3,85	3,75
Vermelho de Fenol	7,92	7,81	7,6
Alaranjado de Metila (*)	3,46	3,46	3,46

(*) a constante é inafetada pela presença de eletrólitos

Consideremos como exemplo a força iônica das seguintes soluções:

Solução 1:

NaCl 0,1 mol L⁻¹

$$\mu = \frac{1}{2} (0,1 \times 1^2 + 0,1 \times 1^2)$$

$$\Rightarrow \mu = 0,1$$

Solução 2:

CaCl₂ 0,1 mol L⁻¹

$$\mu = \frac{1}{2} [2(0,1 \times 1^2) + (0,1 \times 2^2)] \Rightarrow \mu = 0,3$$

3.3 Efeito de Solventes Orgânicos

Os solventes orgânicos têm menores constantes dielétricas que a água e em meio orgânico as condições de equilíbrio do indicador são alteradas. Os indicadores ácidos tornam-se mais sensíveis à concentração de íons H_3O^+ em solventes orgânicos, havendo o deslocamento da Z.T. para valores de pH mais elevados. Por outro lado, os indicadores básicos são menos sensíveis, pois a constante de dissociação K_b decresce mais que K_w e a Z.T. desloca-se para menores valores de pH. A Tabela 4.6 mostra a variação da zona de transição do alaranjado de metila e da fenolftaleína em diferentes concentrações etanólicas.

Tabela 4.6

Variação da zona de transição de indicadores em soluções etanólicas		
INDICADOR	VARIAÇÃO DA Z.T. (Δ Z.T.)	
	10% EtOH	60% EtOH
Alaranjado de Metila	- 0,10	- 1,5
Fenolftaleína	+ 0,06	+ 1,6

A maioria dos indicadores possui uma Z.T. que varia num intervalo menor do que duas unidades de pH, ou seja, experimentalmente a equação (4.16) não é rigorosamente seguida.

3.4 Efeito de Coloides

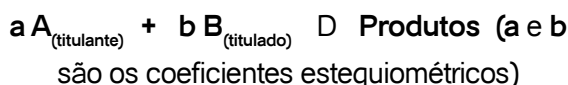
A presença de coloides afeta o comportamento dos indicadores causando erros, pois podem ocorrer reações de formação de complexos, bem como fenômenos de adsorção, prejudicando a visualização do ponto final da titulação.

4. Curvas de Titulação

As curvas de titulação são obtidas grafando-se os valores de pH no eixo da ordenada e os volumes de solução titulante no eixo das abscissas. *Para a construção da curva é necessário calcular o pH da solução à medida que sucessivos volumes de titulante são adicionados ao longo da titulação.* A curva de titulação compreende três distintas regiões: a) antes do P.E.; b) no P.E.; c) após o P.E. e na construção da curva deve-se considerar essas três regiões. A curva de titulação teórica possibilita, entre outros fatores, decidir se a titulação é possível experimentalmente, auxiliando também na seleção do indicador mais apropriado para a detecção do P.F.

Na construção das curvas de titulação considera-se que:

- 1) No P.E., a reação entre o titulante e o titulado é completa:



- 2) As seguintes simbologias são empregadas, respectivamente, para o ácido e a base:

Volume do ácido = V_a ; Concentração molar do ácido = M_a ; Concentração analítica do ácido = C_{HA} ; Volume de base = V_b ; Concentração molar da base = M_b ; Concentração analítica da base = C_{BOH} ; $V_{P.E.}$ = volume do ponto de equivalência (ou estequiométrico)

3) a relação molar na reação entre o titulante e o titulado é dada por:

$$a \text{ n}^\circ \text{ mols } B_{(\text{titulado})} = b \text{ n}^\circ \text{ mols } A_{(\text{titulante})} \quad (4.18)$$

Considerando a concentração molar, dada pela seguinte relação:

$$\text{mol L}^{-1} (M) = \frac{\text{n}^\circ \text{ de mols do soluto}}{\text{volume da solução (L)}} = \frac{\text{n}^\circ \text{ de milimols (mmols) do soluto}}{\text{volume da solução (mL)}} \quad (4.19)$$

$$\text{Portanto: n}^\circ \text{ de milimols do soluto} = M \times V \text{ (mL)} \quad (4.20)$$

4) Sais originados de espécies ácidas e alcalinas fracas sofrem hidrólise.

Entretanto, sais de ácido forte e base forte não se hidrolisam.

5) Formam-se soluções tampões durante a titulação de espécies ácidas ou alcalinas fracas.

6) A constante de dissociação da água a 25 °C é $K_w = 1,00 \times 10^{-14}$

4.1 Construção da Curva de Titulação de Ácido Forte com Base Forte

Genericamente, o ácido titulado é designado por HA e a base titulante por BOH.



A reação de neutralização é descrita por: $H_3O^+ + OH^- \rightarrow 2H_2O$ ou mais simplificada por: $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$

1º) Ponto inicial: antes de iniciar-se a titulação ($V_b = 0,00 \text{ mL}$)

Esse é o ponto inicial no qual a base titulante não foi ainda adicionada, ou seja, $V_b = 0,00 \text{ mL}$ tendo-se apenas o ácido forte monoprotico, cuja dissociação é completa, ou seja, a concentração analítica C_{HA} é igual à concentração do ácido completamente dissociado. Portanto:

$$C_{HA} = [H^+] \quad (4.21)$$

O pH nesse ponto é dado em função da própria concentração analítica C_{HA} do ácido:

$$\text{pH} = -\log [H^+] = -\log C_{HA} \quad (4.22)$$

A identificação do ponto final em titulações que envolvem ácidos e bases fracas não é muito evidente. Desse modo, as titulações de ácidos fracos com bases fracas e de bases fracas com ácidos fracos não são comumente empregadas.

2º) Região antes do P.E., ou seja, adição de um volume de base compreendido no intervalo entre $0 < V_b < V_{P.E}$

Nessa região da curva, a reação não se completou, tendo-se, portanto, excesso do ácido forte que ainda não reagiu e o sal BA formado na reação. Esse sal não se hidrolisa, pois é formado a partir da reação entre o ácido e base, ambos fortes, não contribuindo para o pH da solução. A quantidade de ácido em excesso, ou seja, a quantidade de ácido HA que não reagiu é:

- n° mmols de HA que não reagiu = (n° mmols de HA inicial) – (n° mmols de HA que reagiu) **(4.23)**

A relação estequiométrica da reação é 1:1, e, portanto, um mol (ou milimol) de ácido reage com um mol (ou milimol) de base. Então:

- (n° mmols de HA que reagiu) = (n° mmols de BOH que reagiu) **(4.24)**

Substituindo a equação (4.24) na equação (4.23), temos:

- n° mmols de HA que não reagiu = (n° mmols de HA inicial) – (n° mmols de BOH que reagiu) **(4.25)**

Considerando que a concentração molar é dada pela relação entre o n° de mols (ou mmols) e o volume da solução em litros (ou mililitros), temos que a concentração de ácido que não reagiu ($[H^+]$) é:

$$[H^+] = \frac{n^\circ \text{ mmols de HA que não reagiu}}{\text{Volume total de solução}} \quad (4.26)$$

Pela substituição da equação (4.25) na equação (4.26), obtemos:

$$[H^+] = \frac{(n^\circ \text{ mmols de HA inicial}) - (n^\circ \text{ mmols de BOH que reagiu})}{\text{Volume total de solução}} \quad (4.27)$$

Mas, os números de milimols de ácido e base são, respectivamente:

- n° mmols de HA inicial = $M_a V_a$ **(4.28)** e
- n° mmols de BOH que reagiu = $M_b V_b$ **(4.29)**

O volume total de solução é igual ao volume de solução ácida antes de titulação acrescido do volume de base adicionado durante a titulação. Portanto: Volume total de solução = Volume inicial de solução + Volume de titulante adicionado $\Rightarrow$ Volume total de solução = $V_a + V_b$ **(4.30)**

Substituindo as equações (4.28), (4.29) e (4.30) na equação (4.27), temos:

$$[H^+] = \frac{(M_a V_a) - (M_b V_b)}{V_a + V_b} \quad (4.31)$$

As curvas de titulação possuem um perfil de uma sigmóide. Nas fases iniciais e finais da titulação, a variação do pH é relativamente lenta, mas, nas imediações do ponto estequiométrico, a variação de pH é brusca.

Nessa região da curva de titulação, o pH é calculado a partir da seguinte relação:

$$\text{pH} = -\log \left(\frac{(M_a V_a) - (M_b V_b)}{V_a + V_b} \right) \quad (4.32)$$

3º) Ponto estequiométrico (P.E.), ou seja, adição de um volume de base igual a $V_b = V_{\text{P.E.}}$

Nesse ponto da titulação, as concentrações do ácido e da base são estequiometricamente equivalentes:

- n° mmols de HA no P.E = n° mmols de BOH no P.E. **(4.33)**

Tanto a base quanto o ácido são eletrólitos fortes e, portanto, encontram-se totalmente dissociados. Desse modo:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] \quad (4.34)$$

$$\text{Mas: } K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1,0 \times 10^{-14} \text{ (a } 25^\circ\text{C)} \quad (4.35)$$

Pela substituição da equação (4.34) na equação (4.35), obtém-se que:

$$K_w = [\text{H}^+]^2 = [\text{OH}^-]^2 = 1 \times 10^{-14} \Rightarrow [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1} \quad (4.36)$$

Considerando a temperatura de 25°C , o pH e o pOH nesse ponto da titulação são dados por:

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] \Rightarrow \text{pH} = 7,00 \quad (4.37)$$

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] \Rightarrow \text{pOH} = 7,00 \quad (4.38)$$

O ponto estequiométrico ou ponto de equivalência corresponde ao ponto de inflexão na curva de titulação.

4º) Região após o P.E. correspondente à adição de um excesso de volume de base, ou seja, adição de $V_b > V_{\text{P.E.}}$

Nessa região da curva de titulação, a base forte encontra-se em excesso e o ácido originalmente presente reagiu completamente. O sal BA formado a partir da reação do ácido e base fortes não sofre hidrólise, não contribuindo para o pH da solução, influenciado apenas pela concentração da base forte em excesso, que se dissocia completamente. Portanto, o número de milimols de base BOH em excesso, ou seja, de base que não reagiu é igual a:

- n° mmols de BOH em excesso = (n° mmols de BOH adicionado) – (n° mmols de BOH que reagiu) **(4.39)**

Mas, na equação (4.24) tem-se: (n° mmols de HA que reagiu) = (n° mmols de BOH que reagiu) **(4.24)**

Substituindo essa equação na equação (4.39):

- n° mmols de BOH em excesso = (n° mmols de BOH adicionado) – (n° mmols de HA que reagiu) **(4.40)**

Considerando a concentração molar da base dada por:

$$[\text{OH}^-] = \frac{\text{n}^\circ \text{ mmols de BOH em excesso (não reagiu)}}{\text{Volume total de solução}} \quad (4.41)$$

Mas os números de milimols são expressos pelas seguintes relações:

$$\bullet \text{ n}^\circ \text{ mmols de HA que reagiu} = M_a V_a \quad (4.42) \text{ e}$$

$$\text{n}^\circ \text{ mmols de BOH adicionada} = M_b V_b \quad (4.43) \text{ sabendo que:}$$

$$\text{Volume total de solução} = V_a + V_b \quad (4.30)$$

Substituindo as equações (4.42), (4.43) e (4.30) na equação (4.41):

$$[\text{OH}^-] = \frac{(M_b V_b) - (M_a V_a)}{V_a + V_b} \quad (4.44)$$

Após o P.E., o pOH da solução é determinado pela equação:

$$\text{pOH} = -\log \left(\frac{(M_b V_b) - (M_a V_a)}{V_a + V_b} \right) \quad (4.45)$$

A Tabela 4.7 apresenta a variação de pH durante a titulação de 50,00 mL de solução HCl 0,1000 mol L⁻¹ com uma solução de NaOH 0,1000 mol L⁻¹.

Tabela 4.7

Variação de pH durante a titulação de 50,00 mL de solução HCl 0,1000 mol L ⁻¹ com solução de NaOH 0,1000 mol L ⁻¹			
Volume de NaOH (mL)	pH	Volume de NaOH (mL)	pH
0,00	1,00	49,50	3,30
10,00	1,18	49,99	5,00
20,00	1,37	50,00	7,00
30,00	1,60	50,10	10,00
40,00	1,95	51,00	11,00
45,00	2,28	55,00	11,68
49,00	3,00	60,00	11,96

Colocando em um gráfico os valores apresentados na Tabela 4.7, obtém-se a curva de titulação mostrada na Figura 4.1. Os valores de pH são colocados na ordenada e os volumes de titulante adicionados na abscissa.

A extensão em que ocorre uma reação ácido-base pode ser caracterizada em função do pH do meio.

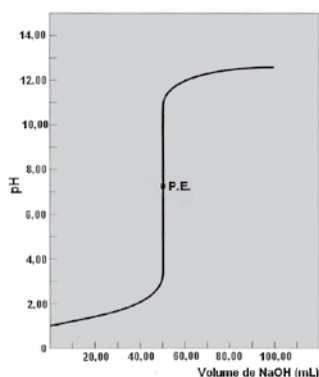


Figura 4.1 – Curva de titulação de 50,00 mL de HCl 0,1000 mol L⁻¹ com solução de NaOH 0,1000 mol L⁻¹

4.2 Construção da Curva de Titulação de Base Forte com Ácido Forte

A base titulada e o ácido titulante são genericamente designados por BOH e HA, respectivamente.



1º) Ponto inicial: antes de iniciar-se a titulação ($V_a = 0,00$ mL)

Nesse ponto inicial no qual o ácido titulante ainda não foi adicionado ($V_a = 0,00$ mL) tem-se apenas a base forte monoprotica cuja dissociação é completa. A concentração analítica C_{BOH} é igual à concentração da base completamente dissociada:

$$C_{\text{BOH}} = [\text{OH}^-] \quad (4.46)$$

O pOH é dado pela própria concentração analítica C_{BOH} da base:

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log C_{\text{BOH}} \quad (4.47)$$

2º) Região antes do P.E., ou seja, adição de um volume de ácido compreendido no intervalo entre $0 < V_a < V_{\text{P.E.}}$

A reação não é ainda completa, tendo-se, portanto excesso da base forte (base que não reagiu) e o sal BA, formado a partir da reação do ácido e base fortes e, portanto, não sofre hidrólise e não contribui para o pOH da solução.

A quantidade de base em excesso, ou seja, a quantidade de base BOH que não reagiu é:

- nº mmols de BOH que não reagiu = (nº mmols de BOH inicial) – (nº mmols de BOH que reagiu) (4.48)

Pela estequiometria da reação, tem-se que um mol (ou milimol) de base reage com um mol (ou milimol) de ácido. Então, considerando a equação (4.24) e substituindo-a na equação (4.48):

A curva de titulação pode ser experimentalmente obtida medindo-se o pH após a adição de cada incremento de volume de titulante. Outra alternativa é utilizar sistemas automatizados de titulação.

- n° mmols de BOH que não reagiu = (n° mmols de BOH inicial) – (n° mmols de HA que reagiu) **(4.49)**

Mas, o número de milimols de ácido que reagiu é dado por: n° mmols de HA adicionado = $M_a V_a$ **(4.50)**

O número de milimols de base inicial é: = $M_b V_b$ **(4.51)**

Substituindo as equações (4.50) e (4.51) na equação (4.49), temos:

- n° mmols de BOH que não reagiu = $(M_b V_b) - (M_a V_a)$ **(4.52)**

A concentração molar é dada pela relação entre o n° de mols (ou mmols) e o volume da solução em litros (ou mililitros). Desse modo, temos que a concentração da base que não reagiu é:

$$[\text{OH}^-] = \frac{n^\circ \text{ mmols de BOH que não reagiu}}{\text{Volume total de solução}} \quad \textbf{(4.53)}$$

O volume total de solução é igual ao volume inicial de solução alcalina acrescido do volume de ácido adicionado ao longo da titulação, e é dado pela equação (4.30). Assim, substituindo-se as equações (4.30) e (4.52) na equação (4.53):

$$[\text{OH}^-] = \frac{(M_b V_b) - (M_a V_a)}{V_a + V_b} \quad \textbf{(4.54)}$$

Desse modo, nessa região da curva de titulação o pOH é calculado através da seguinte relação (4.45).

3º) Ponto estequiométrico (P.E.), ou seja, adição de um volume de ácido igual a $V_a = V_{\text{P.E.}}$

Tanto a base quanto o ácido são eletrólitos fortes e, portanto, encontram-se totalmente dissociados e suas concentrações são equivalentes estequiometricamente:

- n° mmols de BOH = n° mmols de HA **(4.55)**

Desse modo, $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-7} \text{ mols L}^{-1}$ e, portanto:

$$\text{pH} = \text{pOH} = 7,00$$

4º) Região após o P.E. correspondente à adição de um excesso de volume de ácido, ou seja, adição de $V_a > V_{\text{P.E.}}$

Nessa fase da titulação, o ácido forte encontra-se em excesso e a base originalmente presente reagiu completamente. O sal formado a partir da reação do ácido e base fortes não sofre hidrólise, não contribuindo para o pH da solução. O ácido forte em excesso se dissocia completamente, e assim:

- n° mmols de HA em excesso = (n° mmols de HA adicionado) – (n° mmols de HA que reagiu) **(4.56)**

As curvas de titulação em volumetria ácido-base caracterizam-se por um gradual aumento de pH antes do P.E. Entretanto, uma brusca elevação desse parâmetro é observada nas imediações do P.E.

Substituindo a equação (4.24) na equação (4.56):

- n° mmols de HA em excesso = (n° mmols de HA adicionado) – (n° mmols de BOH que reagiu) (4.57). Considerando que:
- n° mmols de HA adicionado = $M_a V_a$ (4.58) e
- n° mmols de BOH que reagiu = $M_b V_b$ (4.59)

Ao substituir essas equações na equação (4.57), encontra-se que:

- n° mmols de HA em excesso = $(M_a V_a) - (M_b V_b)$ (4.60)

Considerando ainda que a concentração molar do ácido que não reagiu é dada pela equação (4.26) e que a equação (4.30) expressa o volume total de solução, tem-se que:

$$[H^+] = \frac{(M_a V_a) - (M_b V_b)}{V_a + V_b} \quad (4.61)$$

O pH da solução é obtido aplicando-se logaritmo à equação (4.61).

A Tabela 4.8 mostra a variação de pH durante a titulação de 50,00 mL de solução de NaOH 0,1000 mol L⁻¹ com solução de HCl 0,1000 mol L⁻¹.

Tabela 4.8

Variação de pH durante a titulação de 50,00 mL de solução NaOH 0,1000 mol L ⁻¹ com solução de HCl 0,1000 mol L ⁻¹			
Volume de HCl (mL)	pH	Volume de HCl (mL)	pH
0,00	13,00	49,50	10,70
10,00	12,82	49,99	9,00
20,00	12,63	50,00	7,00
30,00	12,40	50,10	4,00
40,00	12,05	51,00	3,00
45,00	11,72	55,00	2,32
49,00	11,00	60,00	2,04

4.3 Construção da Curva de Titulação de Ácido Fraco com Base Forte



Nos cálculos da concentração de íons hidrogênio e, conseqüentemente, do pH é fundamental considerar o balanço de carga e de massa. O balanço de carga consiste no balanço do número de mols de cargas presentes no sistema. O balanço de massa baseado na Lei de Conservação das Massas, representa o balanço da quantidade de matéria presente no sistema expressa em número de mols, significando que a concentração analítica de um dado componente é igual a todas as concentrações de equilíbrio desse componente.

Soluções tampões são soluções formadas por ácidos fracos e seus sais ou por bases fracas e seus sais. Exemplos: a) solução de ácido acético e acetato de sódio; b) solução de hidróxido de amônio e cloreto de amônio.

1º) Ponto inicial: antes de iniciar-se a titulação ($V_b = 0,00 \text{ mL}$)

Antes de iniciar-se a titulação, tem-se somente o ácido fraco monoprotico, cuja dissociação é parcial, ou seja, incompleta. O pH é determinado a partir da concentração e da constante de dissociação do ácido. As únicas espécies presentes em solução são: H^+ , A^- e OH^- . A concentração de íons hidroxila é insignificante e provém da dissociação da água e não é levada em conta. Considera-se o equilíbrio de dissociação do ácido fraco:



Antes da dissociação, a concentração do ácido é dada pela concentração analítica C_{HA} e as concentrações de H^+ e A^- são nulas. Quando ocorre a dissociação, tem-se que:

$$\text{Concentração do ácido dissociado} = [\text{H}^+] \quad (4.62)$$

$$\text{Concentração do ácido não dissociado} = [\text{HA}] \quad (4.63)$$

A constante de dissociação K_a de HA é dada por:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (4.64)$$

Fazendo o balanço das cargas iônicas presentes na solução, ou seja, considerando que o somatório das concentrações de íons positivos deve ser igual ao somatório das concentrações dos íons negativos, tem-se:

$$[\text{H}^+] = [\text{A}^-] \quad (4.65)$$

Levando em conta que a dissociação do ácido fraco não é completa e fazendo o balanço de massa referente ao ácido presente na solução, tem-se que a concentração analítica (original) do ácido fraco é igual ao somatório das concentrações do ácido dissociado e do ácido não dissociado. Portanto:

$$C_{\text{HA}} = [\text{H}^+] + [\text{HA}] \quad (4.66) \text{ ou seja: } [\text{HA}] = C_{\text{HA}} - [\text{H}^+] \quad (4.67)$$

Substituindo as equações (4.65) e (4.67) na equação (4.64):

$$K_a = \frac{[\text{H}^+]^2}{C_{\text{HA}} - [\text{H}^+]} \quad (4.68)$$

A partir dessa equação, obtemos a equação do 2º grau:

$$[\text{H}^+]^2 + K_a [\text{H}^+] - K_a C_{\text{HA}} = 0 \quad (4.69)$$

Resolvendo essa equação, obtém-se a seguinte relação:

$$[\text{H}^+] = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4 K_a C_{\text{HA}}}}{2} \quad (4.70)$$

A equação (4.70) é completa, mas pode ser simplificada quando o ácido for muito fraco. Considera-se como ácido muito fraco quando $K_a < 10^{-5}$. Esse valor da constante é muito pequeno e K_a^2 é menor ainda, significando que a

dissociação é fraca, e, portanto, $[H^+]$ é insignificante. Nesse caso, a equação (4.66) pode ser simplificada: $C_{HA} \approx [HA]$ (4.71)

Substituindo-se as equações (4.65) e (4.71) na equação (4.64), encontra-se a seguinte relação:

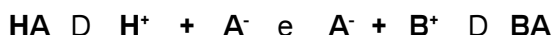
$$[H^+] = \sqrt{K_a C_{HA}} \quad (4.72)$$

Essa equação simplificada é somente válida para ácidos muito fracos (K_a muito pequena) ou quando as diluições não são muito grandes. Aplicando-se logaritmo nessa equação, encontra-se que:

$$pH = \frac{1}{2} (pK_a - \log C_{HA}) \quad (4.73)$$

2ª Região antes do P.E., ou seja, adição de um volume de base compreendido no intervalo entre $0 < V_b < V_{P.E.}$

Antes do P.E., a reação não se completou ainda, tendo-se excesso do ácido fraco (ácido que não reagiu) e o sal de ácido fraco e base forte, constituindo-se numa solução tampão. Consideram-se os equilíbrios de dissociação do ácido fraco HA e a formação do sal BA:



Como anteriormente descrito, na ausência do sal tem-se que $[H^+] = [A^-]$ (4.69). Porém, em sua presença obtém-se a partir do balanço das cargas presentes na solução: $[H^+] + [B^+] = [A^-]$ (4.74)

Mas, o sal cuja concentração é C_s , é um eletrólito forte dissociando-se completamente. Desse modo: $[B^+] = C_s$ (4.75).

Substituindo-se essa equação na (4.74): $[H^+] + C_s = [A^-]$ (4.76)

Pela substituição das equações (4.66) e (4.76) na equação (4.64) chegamos à seguinte equação do 2º grau:

$$[H^+]^2 + \{K_a + C_s\} [H^+] - K_a C_{HA} = 0 \quad (4.77)$$

Resolvendo essa equação do 2º grau em termos de $[H^+]$:

$$[H^+] = \frac{-(C_s + K_a) + \sqrt{(C_s + K_a)^2 + 4 K_a C_{HA}}}{2} \quad (4.78)$$

Essa equação pode ser simplificada, se o ácido for muito fraco ($K_a < 10^{-5}$), pois a constante é muito pequena e K_a^2 é menor ainda. Portanto, $[H^+]$ é insignificante e, nesse caso, a equação (4.76) pode ser simplificada: $C_s \approx [A^-]$ (4.79)

Substituindo as equações (4.79) e (4.71) na equação (4.64), obtém-se:

$$[H^+] = \frac{K_a C_{HA}}{C_s} \quad (4.80)$$

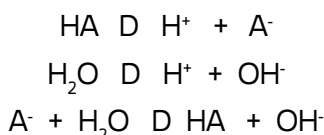
Na titulação de um ácido fraco com uma base forte ou de uma base fraca com um ácido forte, a curva tem uma pequena inclinação até as proximidades do ponto estequiométrico e depois muda bruscamente. A pequena inclinação deve-se ao efeito tampão que há na presença de ácido fraco (ou base fraca) e que resiste às mudanças de pH. Quando o titulante supera a capacidade tamponante, ocorre uma mudança brusca de pH em torno do ponto estequiométrico.

Aplicando-se logaritmo encontra-se a expressão do pH:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log (C_s / C_{\text{HA}}) \quad (4.81)$$

3º) Ponto estequiométrico (P.E.), ou seja, adição de um volume de base igual a $V_b = V_{\text{P.E.}}$

Tem-se apenas o sal de ácido fraco e de base forte formado na titulação e cujo ânion sofre hidrólise. O pH é calculado em função da concentração do sal e de K_a . São considerados os equilíbrios de dissociação do ácido fraco, de dissociação da água e a hidrólise do ânion A^- do sal BA :



A constante de dissociação do ácido é expressa pela equação (4.64) e a constante de dissociação da água pela equação (4.35). A partir da equação (4.67) e da equação (4.34), obtém-se, respectivamente, as seguintes relações:

$$\frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]} = \frac{[\text{H}^+]}{K_a} \quad (4.82)$$

$$[\text{OH}^-] = K_w / [\text{H}^+] \quad (4.83) \text{ e } [\text{H}^+] = K_w / [\text{OH}^-] \quad (4.84)$$

A constante de hidrólise K_h do ânion A^- é dada pela expressão:

$$K_h = \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]} \quad (4.85)$$

Substituindo-se as equações (4.82) e (4.35) na equação (4.85):

$$K_h = K_w / K_a \quad (4.86)$$

Na reação de hidrólise são produzidos um mol de HA e um mol de OH^- e portanto: $[\text{HA}] = [\text{OH}^-] \quad (4.87)$

Pela substituição da equação (4.87) na equação (4.85), encontra-se que:

$$K_h = \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{A}^-]} \quad (4.88)$$

Comparando as equações (4.86) e (4.88) tem-se:

$$\frac{K_w}{K_a} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{A}^-]} \quad (4.89)$$

Mas, a partir das equações (4.79) e (4.83), obtém-se a equação (4.90):

$$[\text{H}^+] = \sqrt{(K_a K_w) / C_s} \quad (4.90)$$

Aplicando-se logaritmo, encontra-se a expressão para o pH:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_a + \text{pK}_w + \log C_s) \quad (4.91)$$

Após o P.E., as curvas de titulação de ácidos fracos são similares às curvas de titulação de ácidos fortes, pois a concentração de íons hidroxila é determinada predominantemente pelo excesso da base forte titulante.

4º) Região após o P.E. correspondente à adição de um excesso de volume de base, ou seja, adição de $V_b > V_{P.E.}$

A base forte encontra-se em excesso e o ácido originalmente presente reagiu completamente. A concentração da base em excesso é calculada empregando-se a equação (4.44) e o pOH através da equação (4.45).

A Tabela 4.9 apresenta a variação de pH durante a titulação de 50,00 mL de solução de CH_3COOH 0,1000 mol L⁻¹ ($K_a = 1,75 \times 10^{-5}$) com uma solução de NaOH 0,1000 mol L⁻¹.

Tabela 4.9

Variação de pH durante a titulação de 50,00 mL de solução de CH_3COOH 0,1000 mol L ⁻¹ com solução de NaOH 0,1000 mol L ⁻¹			
Volume de NaOH (mL)	pH	Volume de NaOH (mL)	pH
0,00	2,88	49,50	6,75
10,00	4,16	49,90	7,46
20,00	4,58	50,00	8,73
30,00	4,93	50,10	10,00
40,00	5,36	51,00	11,00
45,00	5,71	55,00	11,68
49,00	6,45	60,00	11,96

A Figura 4.2 ilustra a curva de titulação de um ácido fraco com uma base forte.

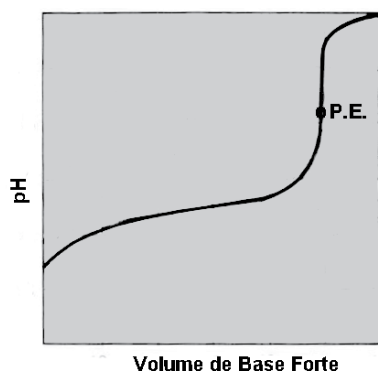
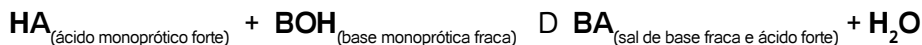


Figura 4.2 – Curva de titulação de um ácido fraco com uma base forte

Após o ponto estequiométrico de uma titulação, o pH é muito dependente da concentração do titulante em excesso.

4.4 Construção da Curva de Titulação de Base Fraca com Ácido Forte



Esse tipo de titulação envolve três dissociações distintas. O curso da titulação depende da extensão da ionização da base e em menor grau de sua concentração.

1º) Ponto inicial: antes de iniciar-se a titulação ($V_a = 0,00 \text{ mL}$)

Antes do início da titulação, a única espécie presente na solução é a base fraca cuja dissociação é apenas parcial, ou seja, é incompleta. O pOH é determinado a partir da concentração e da constante de dissociação da base. As espécies presentes em solução são OH^- , B^+ e H^+ . A concentração de H^+ é pequena e provém da dissociação da água não sendo levada em conta. Considera-se o equilíbrio de dissociação:



Teoricamente, antes que ocorra a dissociação, as concentrações de OH^- e B^+ são nulas e a concentração da base é dada pela concentração analítica C_{BOH} . Quando ocorre a dissociação:

$$\text{Concentração da base dissociada} = [\text{OH}^-] \quad (4.92)$$

$$\text{Concentração da base não dissociada} = [\text{BOH}] \quad (4.93)$$

A constante de dissociação K_b de BOH é dada por:

$$K_b = \frac{[\text{B}^+][\text{OH}^-]}{[\text{BOH}]} \quad (4.94)$$

O balanço das cargas iônicas da solução consiste em considerar que o somatório das concentrações de íons positivos deve ser igual ao somatório das concentrações dos íons negativos. Nesse caso, tem-se:

$$[\text{OH}^-] = [\text{B}^+] \quad (4.95)$$

Considerando que a dissociação da base fraca não é completa e, realizando o balanço de massa, tem-se que a concentração analítica da base fraca é igual ao somatório das concentrações da base dissociada e não dissociada: $C_{\text{BOH}} = [\text{OH}^-] + [\text{BOH}]$ (4.96)

$$\text{A partir dessa equação, tem-se que: } [\text{BOH}] = C_{\text{BOH}} - [\text{OH}^-] \quad (4.97)$$

Substituindo as equações (4.95) e (4.97) na equação (4.94):

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_{\text{BOH}} - [\text{OH}^-]} \quad (4.98)$$

Rearranjando a equação (4.102):

$$[\text{OH}^-]^2 + K_b [\text{OH}^-] - K_b C_{\text{BOH}} = 0 \quad (4.99)$$

Resolvendo a equação do 2º grau:

$$[\text{OH}^-] = \frac{-K_b + \sqrt{K_b^2 + 4 K_b C_{\text{BOH}}}}{2} \quad (4.100)$$

Essa equação completa pode ser simplificada quando a base é muito fraca, ou seja, quando $K_b \leq 10^{-5}$. Esse valor da constante é muito pequeno e K_b^2 é menor ainda, significando que a dissociação é fraca, e $[\text{OH}^-]$ é insignificante. Então, a equação (4.96) pode ser simplificada, pois a concentração de íons hidroxila pode ser negligenciada, por ser muito pequena: $C_{\text{BOH}} \approx [\text{BOH}]$ (4.101)

Substituindo-se as equações (4.95) e (4.101) na equação (4.94):

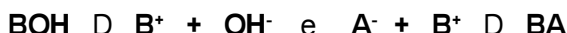
$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b C_{\text{BOH}}} \quad (4.102)$$

A equação (4.106) é simplificada, mas as simplificações só são válidas para bases muito fracas (K_b muito pequena) ou quando as diluições não são muito grandes. Aplicando-se logaritmo, tem-se:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_b - \log C_{\text{BOH}}) \quad (4.103)$$

2ª Região antes do P.E., ou seja, adição de um volume de ácido compreendido no intervalo entre $0 < V_a < V_{\text{P.E}}$

A reação ainda não é completa. A base fraca em excesso e o sal formado a partir da base fraca e do ácido forte formam uma mistura tampão. O pH nessa região da titulação é função da concentração do sal BA e da concentração da base BOH. Consideram-se os equilíbrios:



Na ausência do sal, a equação (4.95) é válida, mas, em sua presença obtém-se, a partir do balanço de carga: $[\text{OH}^-] + [\text{A}^-] = [\text{B}^+]$ (4.104)

Todavia, o sal é um eletrólito forte e dissocia-se completamente. Desse modo, substituindo-se a equação (4.79) na equação (4.104):

$$[\text{OH}^-] + C_s = [\text{B}^+] \quad (4.105)$$

Substituindo-se as equações (4.97) e (4.105) na equação (4.94):

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-] \{[\text{OH}^-] + C_s\}}{C_{\text{BOH}} - [\text{OH}^-]} \quad (4.106)$$

$$\Rightarrow [\text{OH}^-]^2 + \{K_b + C_s\} [\text{OH}^-] - K_b C_{\text{BOH}} = 0 \quad (4.107)$$

Resolvendo a equação do 2º grau:

$$[\text{OH}^-] = \frac{-(C_s + K_b) + \sqrt{(C_s + K_b)^2 + 4 K_b C_{\text{BOH}}}}{2} \quad (4.108)$$

As soluções tampões não mantêm o pH num valor indefinidamente constante, mas as variações desse parâmetro são relativamente pequenas quando ácidos ou bases são adicionados ao meio.

Essa equação pode ser simplificada quando a base for muito fraca ($K_b < 10^{-5}$). O valor de K_b^2 é menor ainda, ou seja, a dissociação é fraca e $[OH^-]$ é insignificante. Nesse caso, a equação (4.105) pode ser simplificada:

$$C_s [B^+] \quad (4.109)$$

Substituindo-se as equações (4.101) e (4.109) na equação (4.94):

$$[OH^-] = \frac{K_b C_{BOH}}{C_s} \quad (4.110)$$

Aplicando-se logaritmo, tem-se: $pOH = pK_b + \log (C_s/C_{BOH})$ (4.111)

3º) Ponto estequiométrico (P.E.), ou seja, adição de um volume de ácido igual a $V_a = V_{P.E.}$

Nessa fase da titulação, está presente em solução apenas o sal de base fraca e de ácido forte, cujo cátion se hidrolise. O pH é calculado em função da concentração do sal e de K_b . Consideram-se os equilíbrios de dissociação da base fraca, de dissociação da água e a hidrólise do cátion B^+ do sal BA:



As equações (4.94) e (4.35) expressam, respectivamente, a constante de dissociação da base e a constante de dissociação da água. A partir dessas equações, obtemos, respectivamente, as seguintes relações:

$$[H^+] = K_w/[OH^-] \quad (4.112)$$

$$\frac{[BOH]}{[B^+]} = \frac{[OH^-]}{K_b} \quad (4.113)$$

A expressão a seguir, expressa a constante de hidrólise do cátion B^+ :

$$K_h = \frac{[BOH][H^+]}{[B^+]} \quad (4.114)$$

Substituindo-se as equações (4.112) e (4.113) na equação anterior:

$$K_h = K_w / K_b \quad (4.115)$$

Na reação de equilíbrio de hidrólise tem-se que $[BOH] = [H^+]$ (4.116). Pela substituição dessas equações e da equação (4.109) na equação (4.114):

$$K_h = \frac{[H^+]^2}{C_s} \quad (4.117)$$

Comparando as equações (4.115) e (4.117), encontra-se a equação que expressa a concentração de íons H^+ nesse ponto da titulação:

$$[H^+] = \sqrt{(K_w C_s) / K_b} \quad (4.118)$$

$$\text{Aplicando-se logaritmo, tem-se: } pH = \frac{1}{2} (pK_b + pK_w + \log C_s) \quad (4.119)$$

4º) Região após o P.E. correspondente à adição de um excesso de volume de ácido, ou seja, adição de $V_a > V_{P.E.}$

Após o ponto estequiométrico, a base fraca originalmente presente reagiu completamente. O ácido forte encontra-se em excesso e o pH da solução é função da sua concentração, calculada através da equação (4.61).

A Tabela 4.10 apresenta a variação de pH durante a titulação de 50,00 mL de solução de NH_4OH 0,1000 mol L⁻¹ ($K_b = 1,75 \times 10^{-5}$) com uma solução de HCl 0,1000 mol L⁻¹.

Tabela 4.10

Variação de pH durante a titulação de 50,00 mL de solução de NH_4OH 0,1000 mol L ⁻¹ com solução de HCl 0,1000 mol L ⁻¹			
Volume de HCl (mL)	pH	Volume de HCl (mL)	pH
0,00	11,12	49,50	6,75
10,00	9,84	49,90	6,55
20,00	9,42	50,00	5,27
30,00	9,07	50,10	4,00
40,00	8,84	51,00	3,00
45,00	8,29	55,00	2,32
49,00	7,55	60,00	2,04

4.5 Titulação de Ácidos Polipróticos

A dissociação de ácidos polipróticos e de bases com vários grupos funcionais ocorre em etapas. Por exemplo, um ácido com três grupos doadores de prótons como o H_3PO_4 , a dissociação ocorre em três etapas.

A titulação direta em etapas distintas de cada hidrogênio de um ácido poliprótico é possível quando a relação entre as constantes é cerca de 10^4 , isto é quando K_{a1}/K_{a2} , K_{a2}/K_{a3} $K_{a_{(n-1)}}/K_{a_n} \geq 10^4$.

Tomemos como exemplo a titulação do ácido diprótico genérico H_2A com a base forte BOH. O ácido se dissocia em duas etapas:

1ª dissociação: $H_2A \rightleftharpoons H^+ + HA^-$

$$K_{a1} = \frac{[H^+][HA^-]}{[H_2A]} \quad (4.120)$$

2ª dissociação: $HA^- \rightleftharpoons H^+ + A^{2-}$

$$K_{a2} = \frac{[H^+][A^{2-}]}{[HA^-]} \quad (4.121)$$

Nas titulações de bases fracas com ácidos fortes, à medida que a força da base fraca titulada diminui, o pH no P.E. é deslocado para menores valores, predominando a força do ácido forte titulante.

Na titulação de ácidos polipróticos, poderia ser esperado um ponto de inflexão para cada etapa da dissociação. Contudo, na prática, a detecção dos pontos de inflexão depende das magnitudes absoluta e relativa das constantes de dissociação.

Entretanto, considerando que o ácido se dissocia em duas etapas, ocorrem durante a titulação as seguintes reações parciais:

1ª reação: ocorre na região compreendida entre $0 < V_a < V_{1^{\circ}\text{P.E.}}$, isto é, antes do 1º ponto estequiométrico: $\text{H}_2\text{A} + \text{BOH} \rightarrow \text{BHA} + \text{H}_2\text{O}$

2ª reação: ocorre na região compreendida entre $V_{1^{\circ}\text{P.E.}} < V_a < V_{2^{\circ}\text{P.E.}}$, ou seja, no intervalo após o 1º ponto estequiométrico, porém antes do 2º ponto estequiométrico: $\text{BHA} + \text{BOH} \rightarrow \text{B}_2\text{A} + \text{H}_2\text{O}$

1º) Ponto inicial: antes de iniciar-se a titulação ($V_b = 0,00 \text{ mL}$)

Antes de iniciar-se a titulação, tem-se apenas o ácido fraco diprótico. É considerada a primeira dissociação parcial, pois um único hidrogênio é ionizado: $\text{H}_2\text{A} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HA}^-$

O ácido é considerado monoprótico e o pH é determinado a partir da concentração e da constante referente à 1ª dissociação (K_{a_1}). A concentração de íons hidrogênio é determinada através da equação (4.72), se o ácido for muito fraco.

2º) Região antes do primeiro P.E., ou seja, adição de um volume de base compreendido no intervalo entre $0 < V_b < V_{1^{\circ}\text{P.E.}}$

Na reação que ocorre durante a titulação entre o ácido e base, forma-se o sal BHA: $\text{H}_2\text{A} + \text{BOH} \rightarrow \text{BHA} + \text{H}_2\text{O}$

Mas, na solução está também presente o ácido fraco que não reagiu completamente. Nessa fase da titulação tem-se uma solução tampão formada pela mistura de H_2A e BHA. A determinação da concentração de íons hidrogênio é feita através da equação (4.80) caso o ácido seja muito fraco.

3º) Primeiro ponto estequiométrico (P.E.), ou seja, adição de um volume de base igual a $V_b = V_{1^{\circ}\text{P.E.}}$

No primeiro ponto estequiométrico, a primeira dissociação do ácido fraco se completa, tendo-se apenas o sal BHA, cujo ânion se hidrolisa:



A constante de hidrólise é dada por:

$$K_h = \frac{[\text{OH}^-][\text{H}_2\text{A}]}{[\text{HA}^-]} \quad (4.122)$$

Comparando-se as equações (4.120) e (4.122), deduz-se a equação:

$$K_h = K_w / K_{a_1} \quad (4.123)$$

Considerando que os íons presentes na solução são H^+ , B^+ , HA^- , A^- e OH^- e que cada íon de carga simples contribui com um mol de carga por mol e um íon de carga dupla contribui com dois mols de carga por mol, pelo balanço de carga, tem-se:

$$[\text{H}^+] + [\text{B}^+] = [\text{HA}^-] + 2[\text{A}^-] + [\text{OH}^-] \quad (4.124)$$

Quanto maior a relação entre as constantes de dissociação de duas etapas consecutivas da titulação de ácidos polipróticos, mais fácil é a distinção entre as duas regiões que envolvem os respectivos pontos de inflexão.

Pelo balanço de massa, tem-se: $C_{\text{BHA}} = [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}] + [\text{H}_2\text{A}]$ (4.125)

Mas, a concentração analítica do sal C_{BHA} é igual à concentração do cátion da base adicionada: $C_{\text{BHA}} = [\text{B}^+]$ (4.126)

Substituindo as equações (4.125) e (4.126) na equação (4.124):

$$[\text{H}^+] = [\text{A}^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}_2\text{A}] \quad (4.127)$$

A equação (4.128) a seguir, é obtida a partir da (4.120):

$$[\text{H}_2\text{A}] = \frac{[\text{H}^+][\text{HA}^-]}{K_{a_1}} \quad (4.128)$$

Substituindo a equação (4.128) na equação (4.127):

$$[\text{H}^+] = [\text{A}^{2-}] + [\text{OH}^-] - \frac{[\text{H}^+][\text{HA}^-]}{K_{a_1}} \quad (4.129)$$

A concentração do íon A^{2-} pode ser obtida a partir da equação (4.121):

$$[\text{A}^{2-}] = \frac{K_{a_2}[\text{HA}^-]}{[\text{H}^+]} \quad (4.130)$$

Substituindo na equação (4.129) a equação (4.130), como também a concentração de íons hidroxila encontrada a partir da expressão da constante de dissociação da água:

$$[\text{H}^+] K_{a_1} = \frac{K_{a_1} K_{a_2} [\text{HA}^-]}{[\text{H}^+]} + [\text{OH}^-] K_{a_1} - [\text{H}^+][\text{HA}^-] \quad (4.131)$$

$$\text{Portanto: } [\text{H}^+]^2 = \frac{K_{a_1} K_{a_2} [\text{HA}^-] + (K_w K_{a_1})}{1 + [\text{HA}^-]} \quad (4.132)$$

Fazendo-se as devidas simplificações, pois $(K_w K_{a_1})$ é muito pequeno e $1 + [\text{HA}^-] \simeq [\text{HA}^-]$ obtém-se as equações seguintes:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{a_1} K_{a_2}} \quad (4.133)$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_{a_1} + \text{p}K_{a_2}) \quad (4.134)$$

4º Região após o 1º P.E., porém antes do 2º P.E. ($V_{1^\circ \text{P.E.}} < V_b < V_{2^\circ \text{P.E.}}$)

Nessa região forma-se o sal B_2A , mas ainda está presente o ácido BHA que não reagiu completamente, tendo-se, portanto, uma solução tampão formada pela mistura de BHA e B_2A . A determinação da concentração de íons hidrogênio é feita através da equação (4.80) se o ácido for muito fraco. Nessa região deve ser considerada a 2ª constante de dissociação K_{a_2} do ácido.

5º Segundo ponto estequiométrico (P.E.), ou seja, adição de um volume de base igual a $V_b = V_{2^\circ \text{P.E.}}$

No segundo ponto estequiométrico, a segunda dissociação do ácido fraco se completa, tendo-se apenas o sal B_2A , cujo ânion se hidrolisa. Nos

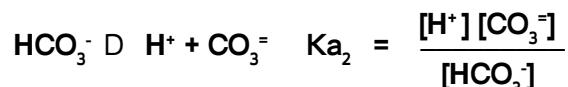
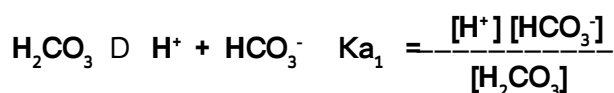
Quanto maior o valor absoluto das constantes de dissociação de ácidos polipróticos, mais pronunciada será a inclinação da curva de titulação.

cálculos da concentração de íons hidrogênio e do pH, são usadas, respectivamente, as equações (4.90) e (4.91). A constante a ser empregada nesses cálculos é a segunda constante de dissociação K_{a2} do ácido.

6º) Região após o P.E. correspondente à adição de um excesso de volume de base, ou seja, adição de $V_b > V_2^{\circ}P.E.$

A base forte encontra-se em excesso e o ácido diprótico reagiu completamente. O pH da solução é função apenas da concentração da base forte em excesso. No cálculo da concentração de íons hidroxila, usa-se a equação (4.44).

A Tabela 4.11 apresenta a variação de pH durante a titulação de 25,00 mL de H_2CO_3 0,0500 mol L⁻¹ com NaOH 0,1000 mol L⁻¹. Considerando as duas dissociações do ácido ($K_{a1} = 4,45 \times 10^{-7}$ e $K_{a2} = 4,7 \times 10^{-11}$), tem-se:



- a) Até o 1º P.E. considera-se a 1ª constante de dissociação K_{a1} . Nessa região da curva ocorre a reação: $H_2CO_3 + NaOH \rightarrow NaHCO_3 + H_2O$
- b) Até o 2º P.E. é considerada a 2ª constante de dissociação K_{a2} e ocorre a reação: $NaHCO_3 + NaOH \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O$

Tabela 4.11

Variação de pH durante a titulação de 25,00 mL de solução de H_2CO_3 0,0500 mol L ⁻¹ com solução de NaOH 0,1000 mol L ⁻¹			
Volume de NaOH (mL)	pH	Volume de NaOH (mL)	pH
0,00	3,83	18,00	10,22
5,00	6,18	20,00	10,51
7,00	6,46	23,50	11,19
10,00	6,95	(2º P.E.) 25,00	11,36
12,40	7,45	27,00	11,59
(1º P.E.) 12,50	8,34	30,00	11,96
15,00	9,73	35,00	12,22

A Figura 4.3 mostra a curva de titulação de um ácido diprótico fraco com uma base forte.

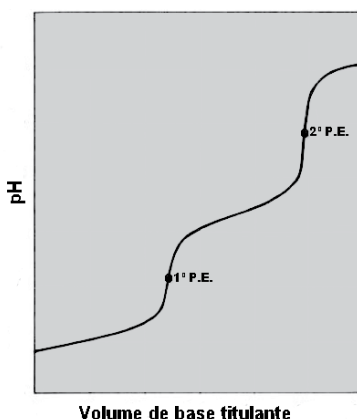


Figura 4.3 – Curva de titulação de um ácido diprótico fraco com uma base forte

5. Escolha do Indicador

Nem sempre o ponto final (P.F.) coincide com o ponto estequiométrico (P.E.). Muitas vezes a viragem do indicador é gradual, ocorrendo numa ampla faixa de pH, dificultando a leitura do volume de titulante consumido, o que conduz a um erro de titulação (E.T.). Além disso, a viragem pode ocorrer a um pH diferente do pH do P.E.

A fim de que os erros de titulação sejam mantidos os mais baixos possíveis, o indicador deve ser apropriadamente selecionado. Com esse propósito, duas propriedades devem ser consideradas na seleção: 1) o valor do pK_{Ind} que deve ser o mais próximo possível do pH do ponto estequiométrico; 2) no ponto de viragem deve ser fácil distinguir-se a mudança de coloração do indicador.

Entretanto, o pH do P.F. não precisa necessariamente ser coincidente com o pH no P.E.. A escolha do indicador apropriado depende da exatidão requerida e, em sua seleção, diversos fatores devem ser ponderados:

- 1º) Para que o E.T. seja mínimo, o indicador deve apresentar uma variação de cor num intervalo de pH no qual o pH do P.E. se situe;
- 2º) Como o indicador é um ácido ou base fraca, apenas uma pequena quantidade do mesmo deve ser adicionada a fim de que a sua contribuição para o pH do meio seja a menor possível, não interferindo no consumo do titulante. Recomendam-se soluções diluídas do indicador, pois a mudança é mais acentuada e menos titulante é requerido quando a sua concentração é menor. Contudo, deve ser adicionada uma quantidade suficiente de indicador a fim de que o P.F. seja visualizado.
- 3º) A primeira mudança de cor perceptível deve ser tomada como P.F. A adição de uma maior quantidade de titulante não altera consideravelmente a cor, mas conduz a um E.T.

A decisão sobre o ponto de viragem do indicador cabe ao analista que está conduzindo a titulação.

Atividades de avaliação



1. Com relação aos indicadores ácido-base, responda: a) Como se comporta um indicador ácido? b) Como se comporta um indicador básico? c) Que variáveis podem causar deslocamento da zona de transição de um indicador ácido-base? d) Explique a influência de eletrólitos e de solventes orgânicos no comportamento dos indicadores ácido-base.
2. O que caracteriza uma solução tampão? Como se comporta essa solução?
3. Por que as soluções padrões usadas como titulantes em volumetria ácido-base são, em geral, ácidos ou bases fortes em vez de ácidos ou bases fracas?
4. Compare as curvas de titulação de solução de HCl 0,1000 mol L⁻¹ com solução de NaOH 0,1000 mol L⁻¹ e de solução de HCl 0,1000 mol L⁻¹ com solução de NH₄OH 0,1000 mol L⁻¹.
5. Em que região da escala de pH se acha localizado o P.E. de uma titulação de base fraca ($K_b = 1,5 \times 10^{-6}$) com ácido fraco ($K_a = 8,9 \times 10^{-6}$)? Explique.
6. Calcule o pH durante a titulação com NaOH após adição de: a) 50,00 mL de NaOH 0,1000 mol L⁻¹ a 50,00 mL de CH₃COOH 0,1000 mol L⁻¹ ($K_a = 1,75 \times 10^{-5}$); b) Baseando-se na tabela abaixo que indicador (A, B ou C) é mais apropriado para acompanhar essa titulação? Explique.

INDICADOR	A	B	C
pK _{Indicador}	3,8	9,3	5,0
Faixa de Transição Real (pH)	3,0 a 4,6	8,0 a 10,0	4,4 a 6,2

7. a) Considere a titulação de 50,00 mL de NH₄OH 0,1000 mol L⁻¹ ($K_b = 1,75 \times 10^{-5}$) com HCl 0,1000 mol L⁻¹. Baseando-se na tabela acima, selecione o indicador mais apropriado para acompanhar essa titulação. Justifique sua escolha. b) Qual a faixa de transição teórica dos indicadores A, B e C?
8. Determine o pH de: a) H₂O pura a 50°C ($K_w = 5,5 \times 10^{-14}$); b) Solução de HCl 3,62 mol L⁻¹; c) Solução preparada adicionando-se 10,00 mL de NaOH 0,5000 mol L⁻¹ a 15,00 mL de HCl 0,3000 mol L⁻¹; d) CH₃COOH 0,0100 mol L⁻¹, $K_a = 1,75 \times 10^{-5}$. **Resposta:** a) 6,63; b) – 0,559; c) 12,30; d) 3,38
9. Calcule o pH final da mistura de: a) 25,00 mL de CH₃COOH 0,100 mol L⁻¹ ($K_a = 1,75 \times 10^{-5}$) com 12,50 mL de NaOH 0,1000 mol L⁻¹; b) 25,00 mL de NH₄OH 0,1000 mol L⁻¹ ($K_b = 1,80 \times 10^{-5}$) com 17,50 mL de HCl 0,1000 mol L⁻¹. **Resposta:** a) 4,757; b) 8,886.

10. A titulação de 0,8365g de biftalato de potássio 98,5% de pureza requereu 41,25 mL de NaOH para neutralização. 24,80 mL dessa solução são usados na titulação de 20,00 mL de solução de H_2SO_4 . Determine as molaridades das soluções de NaOH e H_2SO_4 . **Resposta:** a) 0,0978 mol L^{-1} ; 0,0606 mol L^{-1} .
11. Analisa-se 0,5008g de Na_2CO_3 numa amostra impura, adicionando-se 50,00 mL de HCl 0,0998 mol L^{-1} em excesso. Após ebulição para a remoção de CO_2 , a solução resultante é titulada com NaOH 0,1003 mol L^{-1} tendo sido consumidos 5,70 mL de solução. Qual a pureza da amostra? **Resposta:** 46,77%.
12. Analisa-se 0,2008g de uma amostra contendo uréia ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$), através do método de Kjeldahl. A amônia é coletada em 50,00 mL de H_2SO_4 0,0503 mol L^{-1} , sendo o excesso de ácido titulado com NaOH 0,0498 mol L^{-1} consumindo-se 3,53 mL. Calcule a % de ureia na amostra. **Resposta:** 72,52%.
13. 50,00 mL de vinho branco são titulados com 21,48 mL de NaOH 0,0378 mol L^{-1} . Expresse a acidez do vinho em termos de gramas de ácido tartárico ($\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$) por 100,00mL. **Resposta:** 0,1218g/100,00mL.
14. AAS em aspirinas pode ser determinado hidrolisando-se a quente com base e titulando-se o excesso de base com ácido: $\text{C}_6\text{H}_4\text{COOCH}_3\text{COOH} + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COONa} + \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COONa} + \text{H}_2\text{O}$. Uma amostra pesando 0,2745g é tratada com 50,00 mL de NaOH 0,1000 mol L^{-1} sendo consumidos 11,03 mL de HCl 0,2100 mol L^{-1} na titulação do excesso de base. Determine a pureza da amostra. **Resposta:** 88,01%.
15. 25,00mL de NaOH 0,2000 mol/L são diluídos a 50,00mL. A solução resultante é titulada com HCl 0,2000 mol/L de ácido. Qual o pH ao adicionar-se os volumes de titulante correspondentes a: a) $V_{\text{PE}}/2$; b) V_{PE} ; c) $2 V_{\text{PE}}$. **Resposta:** a) 12,60; b) 7,00; c) 1,30.
16. 50,00mL de ácido benzoico ($\text{HC}_7\text{H}_5\text{O}_2$) 0,1000 mol L^{-1} são titulados com NaOH 0,1000 mol L^{-1} . Calcule o pH após adição de 0%, 20%, 50% e 100% de NaOH ($K_a = 6,31 \times 10^{-5}$) **Resposta:** 2,60; 3,60; 4,20; 8,45.
17. Tem-se 50,00 mL de uma solução de hidrazina (H_2NNH_2 , $K_b = 1,3 \times 10^{-6}$) 0,1000 mol L^{-1} . Calcule o pH ao adicionar-se os seguintes volumes em mL de HCl 0,1000 mol L^{-1} : a) 0,00; b) 25,00; c) 49,00; d) 50,00; e) 60,00. **Resposta:** a) 10,56; b) 8,11; c) 6,42; d) 4,71; e) 2,04.
18. Titula-se 25,00 mL de H_2CO_3 0,0500 mol L^{-1} com NaOH 0,1000 mol L^{-1} . Calcule o pH ao adicionar-se os seguintes volumes (mL) de base: a) 0,00; b) 5,00; c) 12,50; d) 20,00; e) 25,00; f) 30,00. $K_{a1} = 4,45 \times 10^{-7}$; $K_{a2} = 4,7 \times 10^{-11}$ **Resposta:** a) 3,83; b) 6,18; c) 8,34; d) 10,51; e) 11,36; f) 11,96.

Capítulo

5

Volumetria de Precipitação

Objetivos

- Aplicar as leis do equilíbrio químico às reações de precipitação, através da constante do produto de solubilidade.
- Discutir os principais métodos argentimétricos: método de Mohr e método de Volhard.
- Caracterizar o comportamento de indicadores de adsorção, empregados no método de Fajans.
- Analisar através das curvas de titulação os equilíbrios químicos em volumetria de precipitação, bem como os fatores que influenciam as curvas.

1. Fundamentos Teóricos

A volumetria de precipitação baseia-se na formação de compostos pouco solúveis a partir da reação entre o titulante e o analito. Os métodos volumétricos de precipitação são muito empregados na determinação de haletos, sulfatos, tiocianatos e certos íons metálicos como Pb^{2+} e Zn^{2+} .

A fim de serem adequadas à análise volumétrica, as reações de precipitação devem preencher os seguintes requisitos:

1. As reações devem ser quantitativas no ponto estequiométrico (P.E.);
2. O precipitado deve ser o mais puro possível, e, portanto, as contaminações por coprecipitação devem ser mínimas;
3. O tempo em que as reações se completam deve ser relativamente curto;
4. O composto formado na reação entre o titulante e o analito deve ser suficientemente insolúvel;
5. O ponto final da reação deve ser assinalado com nitidez.

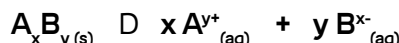
Esses requisitos limitam a aplicação de muitas reações de precipitação em análises volumétricas por serem de difícil localização do ponto final ou se processarem lentamente. Uma alternativa é adicionar solventes, como o etanol ou a acetona, entre outros, pois certas reações podem ser aceleradas em meio orgânico. Outro modo de melhorar as condições de análise é alterar a temperatura da solução titulada. A adição de excesso de reagente padrão efetuando a titulação por retorno é outro excelente procedimento.

As principais fontes de erro na volumetria de precipitação envolvem a contaminação do precipitado por oclusão e/ou adsorção, e o controle inadequado de pH e de temperatura.

O químico húngaro Ferenc Szabadváry (1923-2006), estudioso da história da Química, registrou o desenvolvimento de um método de determinação de prata com solução de cloreto de sódio realizado por Gay-Lussac, em 1835.

2. Constante do Produto de Solubilidade

As reações de precipitação constituem-se numa das mais importantes aplicações das leis do equilíbrio químico e envolvem um eletrólito pouco solúvel e seus íons em solução. Um composto iônico pouco solúvel do tipo A_xB_y , presente numa solução a uma dada temperatura, dissolve-se apenas numa pequena extensão. Quando a concentração atinge um determinado limite, a dissolução não mais prossegue, pois foi atingido o estado de equilíbrio entre a fase sólida e os íons em solução. Nesse estágio, a solução está saturada. A seguinte reação descreve o processo entre o eletrólito genérico A_xB_y pouco solúvel em equilíbrio com seus íons A^{y+} e B^{x-} :



Para soluções concentradas do eletrólito em equilíbrio com seus íons, a expressão da constante de equilíbrio termodinâmica K_t , é dada pela relação:

$$K_t = \frac{(a_{A^{y+}})^x (a_{B^{x-}})^y}{a_{A_xB_y}} \quad (5.1) \quad \text{onde:}$$

$a_{A^{y+}}$ e $a_{B^{x-}}$ representam, respectivamente, as atividades dos íons A^{y+} e B^{x-} na solução saturada e $a_{A_xB_y}$ a atividade do composto pouco solúvel A_xB_y . Mas, a atividade de um composto sólido é igual à unidade, ou seja:

$$a_{A_xB_y} = 1 \quad (5.2)$$

Portanto, a constante termodinâmica do produto de solubilidade K_{pst} é dada pela expressão:

$$K_{pst} = (a_{A^{y+}})^x (a_{B^{x-}})^y \quad (5.3)$$

Considerando que a atividade é dada pelo produto da concentração e do coeficiente de atividade f :

$$a_{A^{y+}} = \{f_{A^{y+}} [A^{y+}]\}^x \quad (5.4) \quad \text{e}$$

$$a_{B^{x-}} = \{f_{B^{x-}} [B^{x-}]\}^y \quad (5.5)$$

Substituindo as equações (5.4) e (5.5) na equação (5.3):

$$K_{pst} = \{f_{A^{y+}} [A^{y+}]\}^x \{f_{B^{x-}} [B^{x-}]\}^y \quad (5.6)$$

Quando a solubilidade do sal A_xB_y é muito pequena, sua concentração na solução é também muito pequena, significando que a atividade e a concentração são muito próximas entre si, e, portanto, o coeficiente de atividade dos seus íons em solução saturada é aproximadamente igual a um:

$$a_{A^{y+}} [A^{y+}]^x \quad (5.7) \quad \text{e} \quad a_{B^{x-}} [B^{x-}]^y \quad (5.8)$$

Substituindo as equações (5.7) e (5.8), a expressão (5.6) torna-se:

$$K_{ps} = [A^{y+}]^x [B^{x-}]^y \quad (5.9) \quad \text{onde:}$$

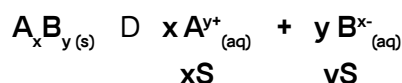
O coeficiente de atividade f é fortemente influenciado pela presença de outros íons em solução. Em soluções infinitamente diluídas, f aproxima-se da unidade, e, portanto, a concentração e a atividade aproximam-se entre si.

K_{ps} = constante aparente do produto de solubilidade, ou simplesmente constante do produto de solubilidade.

$[A^{y+}]$ e $[B^{x-}]$ = concentrações molares respectivas dos íons A^{y+} e B^{x-} do sal pouco solúvel na solução saturada.

3. Relação entre a Solubilidade e a Constante do Produto de Solubilidade

Designando por S a solubilidade em mol L^{-1} do sal A_xB_y pouco solúvel e considerando a reação de equilíbrio que descreve seu comportamento, para cada mol do sal dissolvido, são produzidos x mols de A^{y+} e y mols de B^{x-} :

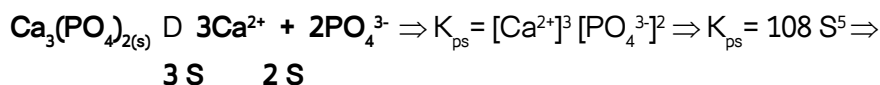
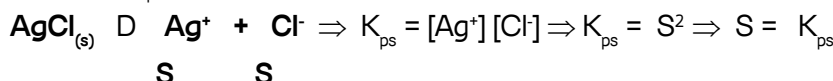


Portanto: $[A^{y+}] = xS$ (5.10) e $[B^{x-}] = yS$ (5.11)

Substituindo as equações (5.10) e (5.11) na equação (5.9):

$$S = \sqrt[(x+y)]{K_{ps}/[(x^x)(y^y)]} \quad (5.12)$$

Exemplificando para os sais pouco solúveis $AgCl$, e $Ca_3(PO_4)_2$ cuja solubilidade S e o K_{ps} são expressos por:



$$\Rightarrow S = \sqrt[5]{K_{ps}/108}$$

As equações (5.9) e (5.12) são adequadas para soluções iônicas muito diluídas nas quais as interações interiônicas são muito fracas, em virtude dos íons em solução estarem muito afastados entre si. No entanto, para soluções concentradas as interações iônicas são pronunciadas, devendo considerar-se as atividades dos íons no seio da solução em vez de suas concentrações.

A Tabela 5.1 ilustra a relação entre a solubilidade e a constante do produto de solubilidade para diversos sais pouco solúveis.

Quando numa solução de um sal pouco solúvel é adicionado um composto contendo um íon comum, a solubilidade do precipitado decresce (efeito do íon comum).

Tabela 5.1

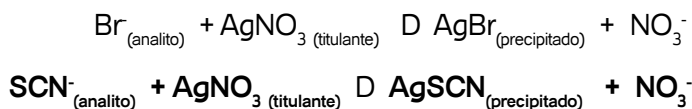
Relação entre a solubilidade e a constante do produto de solubilidade para sais pouco solúveis					
Sal	Reação	Expressão do K_{ps}	Valor do K_{ps}	Expressão da solubilidade S	S (mol L ⁻¹)
AB	$AB_{(s)} \rightleftharpoons A^+ + B^-$	$K_{ps} = [A^+][B^-]$	-	$S = \sqrt{K_{ps}}$	-
A_2B	$A_2B_{(s)} \rightleftharpoons 2A^+ + B^{2-}$	$K_{ps} = [A^+]^2[B^{2-}]$	-	$S = \sqrt[3]{K_{ps}/4}$	-
A_2B_3	$A_2B_{3(s)} \rightleftharpoons 2A^{3+} + 3B^{2-}$	$K_{ps} = [A^{3+}]^2[B^{2-}]^3$	-	$S = \sqrt[5]{K_{ps}/108}$	-
A_xB_y	$A_xB_y \rightleftharpoons xA^{y+} + yB^{x-}$	$K_{ps} = [A^{y+}]^x[B^{x-}]^y = [xS]^x[yS]^y$	-	$S = \sqrt[(x+y)]{(K_{ps}/[(x^x)(y^y)])}$	-
AgCl	$AgCl \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$	$K_{ps} = [Ag^+][Cl^-] = S^2$	$1,56 \times 10^{-10}$	$S = \sqrt{K_{ps}}$	$1,25 \times 10^{-5}$
Ag_2CrO_4	$Ag_2CrO_4 \rightleftharpoons 2Ag^+ + CrO_4^{2-}$	$K_{ps} = [Ag^+]^2[CrO_4^{2-}] = 4S^3$	$1,3 \times 10^{-12}$	$S = \sqrt[3]{K_{ps}/4}$	$6,88 \times 10^{-5}$
AgSCN	$AgSCN \rightleftharpoons Ag^+ + SCN^-$	$K_{ps} = [Ag^+][SCN^-] = S^2$	$1,1 \times 10^{-12}$	$S = \sqrt{K_{ps}}$	$1,05 \times 10^{-6}$
AgBr	$AgBr \rightleftharpoons Ag^+ + Br^-$	$K_{ps} = [Ag^+][Br^-] = S^2$	$7,7 \times 10^{-13}$	$S = \sqrt{K_{ps}}$	$8,77 \times 10^{-7}$
AgI	$AgI \rightleftharpoons Ag^+ + I^-$	$K_{ps} = [Ag^+][I^-] = S^2$	$8,3 \times 10^{-17}$	$S = \sqrt{K_{ps}}$	$9,11 \times 10^{-9}$

4. Métodos Argentimétricos

Os métodos volumétricos de precipitação mais importantes utilizam solução padrão de nitrato de prata e recebem a denominação de métodos argentimétricos. Apesar de menor aplicação, a mercurimetria baseada no uso de soluções padrões de Hg^{2+} é também utilizada no doseamento de haletos.

4.1 Classificação dos Métodos Argentimétricos

Os métodos argentimétricos, muito empregados na determinação da haleto, baseiam-se na formação de sais de prata pouco solúveis, como ilustrado a seguir:



Esses métodos podem ser classificados conforme o tipo de titulação e a detecção do ponto final:

1. Quanto ao tipo de titulação:

- Método Direto:** o método de Mohr a ser discutido em seguida, constitui-se num bom exemplo de método direto;
- Método Indireto:** exemplificado pelo método de Volhard cuja discussão será feita posteriormente;

Os métodos que utilizam solução de nitrato de prata como titulante são denominados métodos argentimétricos ou argentimetria. Essa denominação deriva-se da palavra latina *argéntum*, que significa prata.

2. Quanto à detecção do ponto final:

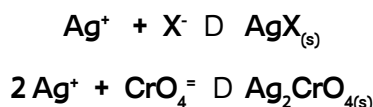
- a) **Formação de um precipitado colorido:** um exemplo é o precipitado Ag_2CrO_4 laranja-amarronzado formado no método de Mohr;
- b) **Formação de um complexo colorido:** um exemplo é o complexo $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ evidenciado através do método de Volhard;
- c) **Indicadores de adsorção:** a fluoresceína, um indicador de adsorção, muito usado, em sua forma não adsorvida à superfície do precipitado, encontra-se na coloração verde-amarelado, mas quando adsorvido ao precipitado passa à cor rosa.

4.2 Método de Mohr

4.2.1 Fundamentos do método

O método de Mohr é um método argentimétrico de titulação direta que emprega soluções padrões de AgNO_3 como titulante na determinação dos haletos Cl^- e Br^- titulados na presença de K_2CrO_4 como indicador. O método é adequado não unicamente à determinação de teores significativos de cloreto, mas também a pequenas concentrações, como é o caso de diversas águas naturais. Todavia, o método não é apropriado à análise de I^- e SCN^- , pois os precipitados AgI e AgSCN adsorvem fortemente os íons $\text{CrO}_4^{=}$ do indicador, dificultando a visualização do ponto final da titulação.

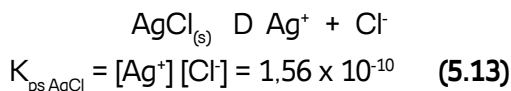
Na determinação de cloreto ou brometo precipitam primeiramente os haletos AgCl ou AgBr . Quando a precipitação do haleto de prata se completa, o excesso de íons Ag^+ reage com íons $\text{CrO}_4^{=}$ precipitando Ag_2CrO_4 (laranja-amarronzado). As seguintes reações descrevem o processo de determinação de cloreto ou brometo (representados por X^-):



4.2.2 Solubilidade dos Precipitados: Precipitação Fracionada

Como pode ser observado nas reações anteriormente apresentadas, o método de Mohr baseia-se na precipitação fracionada devido às diferentes solubilidades reguladas pelos valores dos produtos de solubilidade K_{ps} dos precipitados AgCl (ou AgBr) e Ag_2CrO_4 .

Considerando que o analito seja Cl^- :

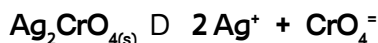


Portanto, a solubilidade do cloreto de prata é:

Karl Friedrich Mohr (1806-1879). Natural de Klobentz, Alemanha, Mohr deu grandes contribuições para a análise titulométrica. Além do método que leva seu nome, empregou o ácido oxálico como padrão primário em titulações alcalimétricas e o sulfato ferroso amoniacal em volumetria de oxidação-redução.

$$S_{\text{AgCl}} = 1,56 \times 10^{-10} \Rightarrow S_{\text{AgCl}} = 1,25 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

Tendo em vista que o ânion $\text{CrO}_4^{=}$ do indicador também reage com os íons metálicos Ag^+ do titulante, forma-se Ag_2CrO_4 insolúvel:



$$K_{\text{ps Ag}_2\text{CrO}_4} = [\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{=}] = 1,3 \times 10^{-12} \quad (5.14)$$

A solubilidade do cromato de prata é, portanto:

$$S_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} = \sqrt[3]{(1,3 \times 10^{-12}/4)} \Rightarrow S_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} = 6,88 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

Pelos valores encontrados para as solubilidades desses dois precipitados, tem-se que: $S_{\text{AgCl}} < S_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4}$

Desse modo, conclui-se que o cloreto de prata é menos solúvel que o cromato de prata, isto é, precipita primeiro, fato que caracteriza o método de Mohr como um exemplo de precipitação fracionada.

Raciocínio semelhante pode ser feito se o analito for brometo:



$$K_{\text{ps AgBr}} = [\text{Ag}^+] [\text{Br}^-] = 7,7 \times 10^{-13} \quad (5.15)$$

$$\Rightarrow S_{\text{AgBr}} = 7,7 \times 10^{-13} \Rightarrow S_{\text{AgBr}} = 8,77 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{Portanto: } S_{\text{AgBr}} < S_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4}$$

O brometo de prata precipita antes do cromato de prata e tal como na determinação de cloreto, ocorre uma precipitação fracionada.

4.2.3 Concentração do Indicador

Pelo fato de o método de Mohr basear-se na diferença de solubilidade entre os precipitados formados, a concentração do indicador é muito importante para que de fato ocorra precipitação fracionada desses precipitados, ou seja, que o AgCl (ou AgBr) precipite completa e quantitativamente antes que a precipitação do Ag_2CrO_4 seja perceptível.

Teoricamente, Ag_2CrO_4 deve precipitar no ponto estequiométrico (P.E.). Experimentalmente, o indicador deve acusar a mudança de coloração ou viragem em condições de leve excesso do titulante AgNO_3 , isto é, na prática, o ponto final P.F. ocorre um pouco além do P.E., pois é requerido um leve excesso do titulante para que Ag_2CrO_4 precipite. Pela estequiometria da reação, no P.E. a concentração do analito (Cl^- ou Br^-) é igual à concentração do titulante (Ag^+). Considerando que o analito seja Cl^- , no P.E. tem-se que:

$$\text{No P.E.: } [\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] \quad (5.16)$$

Substituindo a equação (5.16) na equação (5.13):

$$K_{\text{ps AgCl}} = [\text{Ag}^+]^2 = 1,56 \times 10^{-10} \quad (5.17)$$

A equação (5.17) substituída na equação (5.14) resulta em:

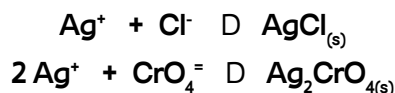
$1,56 \times 10^{-10} [\text{CrO}_4^{=}] = 1,3 \times 10^{-12} \Rightarrow [\text{CrO}_4^{=}] = 8,3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (concentração teórica do indicador).

Experimentalmente, são aplicadas soluções mais diluídas do indicador (em geral, concentrações entre 0,002 a 0,005 mol L⁻¹), ou seja, a concentração empregada é inferior a $8,3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, pois uma intensa coloração laranja-amarronzada do precipitado Ag₂CrO₄ dificulta a visualização do P.F.

4.2.4 Teste em Branco

Experimentalmente, ocorre um erro de titulação no método de Mohr, pois o ponto final é detectado ligeiramente após o ponto estequiométrico, requerendo a adição de um leve excesso do titulante para que o Ag₂CrO₄ precipite. Esse erro é maior quando a concentração analítica é muito baixa. A correção do erro é efetuada através do teste em branco que consiste na titulação argentimétrica de um sistema semelhante ao analítico constituído por água pura isenta do analito (Cl⁻ ou Br⁻) em igual volume ao da amostra e usando-se como indicador K₂CrO₄. A correção do erro baseia-se nas reações que ocorrem na análise da amostra e no teste em branco, descritas a seguir.

Na determinação do analito (considerando que seja o íon Cl⁻), o titulante reage com o analito e o indicador:



O volume V_1 consumido na titulação corresponde a:

V_1 = volume de AgNO₃ que reage com Cl⁻ e CrO₄⁼, ou seja:

$$V_1 = (V_{\text{AgNO}_3 \text{ que reage com Cl}^-}) + (V_{\text{AgNO}_3 \text{ que reage com CrO}_4^{=}}) \quad (5.18)$$

O teste em branco é conduzido na ausência do analito, ocorrendo apenas a reação do titulante com o indicador: $2 \text{Ag}^+ + \text{CrO}_4^{=} \rightarrow \text{Ag}_2\text{CrO}_{4(s)}$

O volume V_2 consumido nessa titulação corresponde a:

V_2 = volume de AgNO₃ que reage apenas com CrO₄⁼, ou seja:

$$V_2 = (V_{\text{AgNO}_3 \text{ que reage com CrO}_4^{=}}) \quad (5.19)$$

Substituindo a equação (5.19) na (5.18), encontra-se que:

$$V_{\text{AgNO}_3 \text{ que reage com Cl}^-} = (V_1 - V_2) \quad (5.20)$$

A equação (5.20) deve ser empregada no cálculo do teor do analito na amostra analisada.

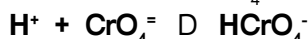
O teste em branco é desnecessário quando a concentração da solução titulante é maior que 0,1 mol L⁻¹. Contudo, o teste é imprescindível quando essa concentração é muito pequena ($\leq 0,01 \text{ mol L}^{-1}$).

No teste em branco deve ser empregada água tratada e isenta de cloreto e brometo.

4.2.5 Limitações do Método de Mohr

Uma limitação do método relaciona-se à faixa de pH em que deve ser empregado. A solução analítica deve ser neutra ou ligeiramente alcalina, ou seja, possuir um valor de pH situado entre 6,5 a 10,5. Quando o pH se desvia dessa faixa, ocorrem os seguintes erros:

- (1) Em soluções muito ácidas possuindo elevadas concentrações de íons H^+ , ocorre a seguinte reação com os íons CrO_4^{2-} do indicador:

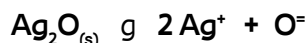


Nessas condições, a concentração dos íons CrO_4^{2-} decresce o suficiente para que o indicador deixe de funcionar, não acusando o P.F., pois o K_{ps} do Ag_2CrO_4 não é atingido, ou seja, não ocorre a precipitação.

- (2) Em meio muito alcalino, a concentração de íons OH^- é elevada, ocorrendo a reação:



Essa reação evidencia um maior consumo de titulante, em virtude de reagir não apenas com o analito e com o indicador, mas também com os íons OH^- do meio. Associado a esse fato, outro erro deve-se à reação:



$$K_{ps} = [Ag^+]^2 [O^{2-}] = 2,6 \times 10^{-8} \Rightarrow S = 1,87 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

Isso significa que precipitado Ag_2O precipita após o Ag_2CrO_4 , pois é mais solúvel. Pelo fato de ser negro, sua presença na solução interfere na visualização do ponto final.

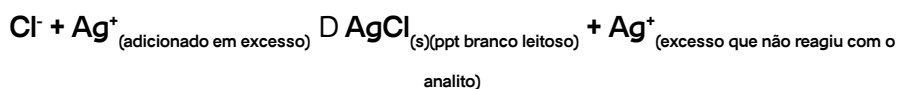
Quando o pH das soluções analisadas não se enquadra nessa faixa, podem ser adicionados reagentes tal como bicarbonato de sódio ou bórax, a fim de manter o valor desse parâmetro dentro dos limites adequados.

4.3 Método de Volhard

4.3.1 Fundamentos do Método

O método de Volhard é um método indireto de titulação por retorno no qual há a formação de um complexo colorido. O método é usado na determinação dos íons Cl^- , Br^- , I^- e SCN^- , os quais precipitam com íons Ag^+ (íon do titulante $AgNO_3$). A solução contendo o analito é tratada com excesso de solução padrão de $AgNO_3$. Em seguida, a quantidade excedente de $AgNO_3$ que não reagiu com o analito, é titulada com solução padrão de $KSCN$ ou NH_4SCN empregando-se como indicador uma solução de $Fe(III)$ em meio ácido.

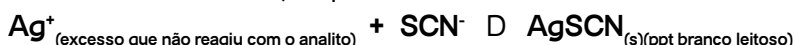
Exemplificando como analito o íon Cl^- , a seguinte reação ocorre:



No teste em branco é conveniente usar uma suspensão de $CaCO_3$ livre de Cl^- . Por ser uma suspensão branca leitosa, simula-se nesse meio uma condição semelhante ao sistema analítico no qual é formado o precipitado $AgCl$ branco leitoso.

Nessa reação observa-se que:

- (1) forma-se o precipitado AgCl , restando, no entanto, uma fração de AgNO_3 que não reage com o analito, pois foi adicionado em excesso;
- (2) A relação estequiométrica da reação é 1:1, isto é, um mol do analito reage com um mol do AgNO_3 . Mas, como foi adicionado uma quantidade desse reagente que excede à relação estequiométrica, resta uma fração de AgNO_3 (ou Ag^+) que não reagiu com o analito. Essa quantidade excedente é titulada com solução padrão de SCN^- :



- (3) De acordo com a estequiometria dessa reação, tem-se que um mol do AgNO_3 que não reagiu com o analito reage com um mol do titulante SCN^- . Os volumes de AgNO_3 (isto é, Ag^+) envolvidos na análise são representados por:

$$\text{Volume de } \text{Ag}^+ \text{ que reage com o analito } \text{Cl}^- = V_{\text{Ag}}^+ \quad (5.21)$$

$$\text{Volume de } \text{Ag}^+ \text{ adicionado} = V_1 \quad (5.22)$$

$$\text{Volume de } \text{Ag}^+ \text{ em excesso que não reagiu com o analito (titulado com solução padrão de } \text{SCN}^-) = V_2 \quad (5.23)$$

Desse modo, o volume de AgNO_3 que reage com o analito é dado pela diferença entre V_1 e V_2 , isto é:

$$V_{\text{Ag}^+} = V_1 - V_2 \quad (5.24)$$

O volume V_2 é determinado através da aplicação das relações (4.18), (4.19) e (4.20) descritas no capítulo 4. Na titulação do excesso de Ag^+ com SCN^- :

$$n^\circ \text{ mmols de } \text{Ag}^+ = n^\circ \text{ mmols de } \text{SCN}^- \quad (5.25)$$

$$(\text{concentração molar de } \text{Ag}^+) \times V_2 \text{ (mL)} = (\text{concentração molar de } \text{SCN}^-) \times \text{volume (mL) de } \text{SCN}^- \text{ gasto (na titulação)} \quad (5.26)$$

Então, o volume de Ag^+ em excesso é dado por:

$$V_2 = \frac{(\text{concentração molar de } \text{SCN}^-) \times \text{volume (mL) de } \text{SCN}^- \text{ gasto}}{\text{concentração molar de } \text{Ag}^+} \quad (5.27)$$

O precipitado AgSCN formado na titulação tem uma constante do produto de solubilidade (K_{ps}) igual a $1,1 \times 10^{-12}$. Portanto, a solubilidade é:

$$K_{\text{ps}} = [\text{Ag}^+][\text{SCN}^-] = 1,1 \times 10^{-12} \Rightarrow S_{\text{AgSCN}} = 1,05 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$$

A titulação é conduzida na presença de solução de Fe (III) em meio ácido que atua como indicador e o ponto final é visualizado pela formação do complexo vermelho:



Apesar de o complexo $\text{Fe}[\text{SCN}]^{2+}$ ser vermelho, a detecção do ponto final se dá pelo surgimento de uma coloração laranja-amarronzada resultante da mistura das cores dos precipitados e do complexo. A concentração do indicador

Jacob Volhard (1834-1910). De origem alemã, Volhard deu grandes contribuições à química analítica, orgânica e inorgânica. Além da química, Volhard era um estudioso de história e filosofia. Em 1875, escreveu uma obra sobre análise qualitativa que se tornou durante décadas, uma referência da química germânica.

deve ser alta para garantir a formação do complexo logo após um leve excesso do titulante SCN^- . O íon $\text{Fe}(\text{III})$ é muito sensível ao íon SCN^- e, portanto, o erro de titulação pode ser negligenciado. A titulação é efetuada em meio ácido por adição de ácido nítrico cujo propósito é evitar a hidrólise dos íons Fe^{3+} :



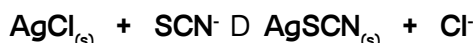
4.3.2 Limitações do Método

O método de Volhard está sujeito a duas fontes de erro: maior solubilidade do AgCl em relação ao AgSCN e a adsorção de íons Ag^+ pelo precipitado.

4.3.2.1 Maior solubilidade do AgCl em relação ao AgSCN

Esse erro restringe-se à determinação de cloreto, não ocorrendo se o analito for Br^- ou I^- , pois são sais menos solúveis que AgSCN .

Em consequência da maior solubilidade do AgCl em relação ao AgSCN , pode ocorrer a seguinte reação:



Essa reação demonstra que uma fração do precipitado AgCl se dissolve durante a adição do titulante SCN^- , fato indesejável uma vez que o titulante ao invés de reagir apenas com o excesso de Ag^+ , reage também com o precipitado AgCl . Isso significa que há um maior consumo de titulante e, consequentemente, um erro de titulação. Por outro lado, esse erro conduz a uma menor concentração de cloreto em relação àquela realmente presente na amostra. Essa fonte de erro pode ser contornada através dos seguintes procedimentos:

(1) Filtração do AgCl antes da titulação do excesso de Ag^+ com SCN^- : caso o precipitado seja isolado do sistema analisado antes da titulação, o inconveniente da sua dissolução é eliminado. O filtrado resultante é isento de AgCl e em seguida titulado com SCN^- . A desvantagem desse procedimento é o tempo requerido para a filtração e os cuidados que devem ser tomados para que não ocorram perdas dos íons Ag^+ durante o processo de filtração.

(2) Adição de solvente orgânico imiscível: por ser imiscível, o solvente recobre o AgCl formando uma camada protetora, que evita o contato desse precipitado com o titulante, isto é, o AgCl é protegido da ação dissolvente do SCN^- . Após a adição do solvente, a solução deve ser vigorosamente agitada. Um solvente muito apropriado a essa finalidade é o nitrobenzeno. Entretanto, por questões ambientais esse procedimento está fadado ao desuso.

Observação: o nitrobenzeno além de ter um odor forte e irritante, pode penetrar no organismo por várias vias. Tem a propriedade de converter hemoglobina em metemoglobina que não transporta oxigênio aos pulmões. O envenenamento por esse solvente manifesta-se através da cianose.

Uma grande vantagem do método de Volhard é que se processa em meio fortemente ácido, sendo assim eliminadas as interferências dos íons (AsO_4^{3-} , PO_4^{3-} , SO_3^{2-} , S^{2-} , CO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, entre outros) cujos sais de prata são solúveis em condições de baixo pH.

Sabe-se que a hemoglobina (Hb) tem a função biológica de transportar oxigênio aos tecidos. Cada um dos quatro grupos heme da Hb contém um átomo de ferro no estado de oxidação (II). A forma oxidada da Hb, a metemoglobina, contém $\text{Fe}(\text{III})$ que não transporta oxigênio. O aumento do teor de metemoglobina no sangue pode levar ao óbito, sobretudo crianças. A cianose manifesta-se, sobretudo nas extremidades do organismo.

4.3.2.2 Adsorção de Ag^+ pelo precipitado AgX

A ocorrência dessa fonte de erro se dá independentemente do analito X^- investigado ($\text{X}^- = \text{Cl}^-$, Br^- ou I^-).

Os precipitados tendem a adsorver seus próprios íons. Desse modo, como o precipitado AgX está presente numa solução onde há excesso de íons Ag^+ , apresenta forte tendência a adsorver esses íons. Os íons adsorvidos não estão livres na solução e, portanto, não reagem com o titulante, o que implica num menor consumo deste. Além disso, a adsorção desses íons dificulta uma nítida visualização do ponto final.

Os seguintes procedimentos podem ser empregados para minimizar essa fonte de erro:

- (1) Aquecimento da solução: Quando a solução é aquecida, a coagulação do precipitado é facilitada, causando dispersão dos íons Ag^+ .
- (2) Adição de eletrólito coagulante, aquecimento e filtração: o eletrólito mais utilizado é o KNO_3 . Certos pesquisadores enfatizam que o problema não se deve à diferença de solubilidade entre o AgCl e o AgSCN , mas à adsorção de íons Ag^+ pelo AgCl , o que pode ser evitado por adição do eletrólito e aquecimento da suspensão a fim que os íons Ag^+ sejam deslocados por íons K^+ do eletrólito. Assim, a visualização do ponto final da titulação com SCN^- é nítida.
- (3) Agitação vigorosa da solução: se a solução for vigorosamente agitada durante a titulação, os íons Ag^+ agregados ao precipitado serão desorvidos.

5. Método de Fajans: Indicadores de Adsorção

O método de Fajans consiste na utilização de indicadores de adsorção para acompanhar a titulometria de precipitação. O comportamento desses indicadores baseia-se nas propriedades dos colóides.

Os indicadores de adsorção consistem de compostos orgânicos que têm a propriedade de variar a cor conforme estejam ou não adsorvidos sobre os precipitados, sendo empregados como indicadores na detecção do P.F. em volumetria de precipitação. A mudança de coloração da superfície do precipitado ocorre devido a processos de adsorção e dessorção do indicador. Esses indicadores são corantes orgânicos com caráter fracamente ácido ou alcalino e, em solução, estão presentes sob a forma ionizada.

A reação do indicador de adsorção ocorre na superfície do precipitado e considera-se que a adsorção ou dessorção se dá no P.E. ou em suas proximidades, de sorte que a variação de cor sobre o precipitado acuse o ponto final da titulação, pois a cor do indicador adsorvido pelo precipitado difere da cor do indicador dessorvido. É essa mudança de coloração que assinala o P.F.

Indicador Adsorvido (cor A) D Indicador Dessorvido (cor B)

Os indicadores de adsorção não causam mudança de cor na solução, mas na superfície do precipitado.

A adsorção de indicadores na superfície dos haletos de prata os torna muito sensíveis à luz solar, e, portanto, as titulações não devem ser feitas à luz solar direta.

Essa mudança de cor deve ocorrer nas proximidades do P.E.

Os indicadores de adsorção podem ser de dois tipos: indicador aniônico (Ind^-) e indicador catiônico (Ind^+).

5.1 Indicador Aniônico: Ind^-

Os indicadores aniônicos, representados por Ind^- , são corantes ácidos e pertencem à série da fluoresceína, sendo utilizados sob a forma de sais de sódio. A fim de compreender o método de Fajans, empregando-se um indicador do tipo Ind^- , consideremos a titulação de uma solução de NaCl com solução de AgNO_3 .



É importante frisar que todo precipitado tende a adsorver seus próprios íons, e, portanto, o precipitado AgCl tem tendência a adsorver os íons Cl^- e Ag^+ . Antes do P.E., os íons Cl^- e Na^+ encontram-se em excesso, pois o NaCl não reagiu completamente. Pelo fato dos íons Cl^- serem íons comuns ao precipitado e estarem em excesso na solução, o precipitado AgCl adsorve-os primariamente.

Nesse caso, o indicador aniônico é eletrostaticamente repelido por ter carga semelhante ao íon primariamente adsorvido. Por sua vez, os íons Na^+ tendo carga oposta aos íons primariamente adsorvidos, são adsorvidos na camada secundária de adsorção. Desse modo, forma-se uma dupla camada elétrica que estabiliza o precipitado. Como o indicador é aniônico, não é apreciavelmente adsorvido pelo precipitado antes do P.E. e encontra-se livre na solução.

Após o P.E., há excesso dos íons Ag^+ e NO_3^- do titulante. Nesse ponto da titulação, os íons Ag^+ em excesso são primariamente adsorvidos, pois são íons comuns ao precipitado. Pelo fato de o indicador ser aniônico é também adsorvido, havendo a formação da dupla camada elétrica estabilizante. A mudança de cor é consequência da modificação da dupla camada elétrica.

5.2 Indicador Catiônico: Ind^+

Os corantes básicos ou catiônicos constituem a série do indicador rodamina e são aplicados sob a forma de sais halogenados.

O emprego de um indicador do tipo Ind^+ é exemplificado pela titulação de uma solução de NaCl com solução de AgNO_3 .

Antes do P.E., há excesso de Cl^- e Na^+ . Por estar em excesso e ser um íon comum ao precipitado AgCl , o cloreto é o íon primariamente adsorvido. O indicador, por ser catiônico, é adsorvido secundariamente, formando-se uma dupla camada elétrica que estabiliza o precipitado.

Após o P.E., há excesso dos íons Ag^+ e NO_3^- do titulante. Os íons Ag^+ em excesso são primariamente adsorvidos pelo precipitado e o indicador por ser catiônico é eletrostaticamente repelido. Forma-se uma dupla camada elétrica pela adsorção secundária de íons NO_3^- .

A área superficial do precipitado é importante, pois a mudança de cor se dá na superfície de suas partículas. Assim, melhores condições são obtidas quando o precipitado é separado na forma de coloide floculado.

5.3 Propriedades do Indicador de Adsorção

Nem todos os corantes podem ser empregados como indicadores de adsorção, pois o seu comportamento para atuar com esse propósito depende de certas condições, tanto do precipitado quanto do próprio corante.

O comportamento dos indicadores de adsorção envolve um fenômeno de superfície específica (superfície/massa ou volume) e, portanto, o precipitado deve permanecer disperso, ou seja, na forma coloidal. Esse é um dos poucos casos da Química Analítica em que o estado coloidal deve ser mantido.

O precipitado deve adsorver fortemente seus próprios íons. A obtenção de um P.F. nítido depende da adsorbabilidade relativa dos íons presentes na solução. A regra Paneth-Fajans-Hahn estabelece *que para íons similares a adsorbabilidade aumenta com o decréscimo da solubilidade de seus compostos com o íon de carga oposta do adsorvente*. Desse modo, a adsorbabilidade dos íons haleto sobre os haleto de prata aumenta na ordem seguinte: $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$, pois $S_{\text{AgCl}} = 1,25 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $S_{\text{AgBr}} = 8,77 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ e $S_{\text{AgI}} = 9,11 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$.

A solução analisada não deve ser muito diluída para que a quantidade de precipitado formado não seja muito pequena, e, assim, a mudança de cor será nítida.

A fim de que seja firmemente fixado pelo íon primariamente adsorvido pelo precipitado, o íon do indicador deve ter carga oposta ao íon do agente precipitante. Além disso, o íon do indicador não deve ser adsorvido antes da completa precipitação do composto analisado, devendo, contudo, estar firmemente adsorvido imediatamente após o ponto estequiométrico.

O controle do pH durante a titulação é um fator importante de modo a permitir que o indicador se ionize. Por exemplo, a fluoresceína possui um $\text{pK}_a = 8,0$ e em valores de $\text{pH} < 7,0$ a sua ionização é reprimida significando que nessas condições a concentração do fluoresceinato é tão pequena que uma mudança perceptível de cor não é observada. Para esse indicador, a faixa ótima de pH situa-se entre 7 a 10.

Os seguintes fatores limitam o uso de indicadores de adsorção:

- a) Sensibilidade ao pH: muitos indicadores sensíveis requerem rigoroso controle desse parâmetro;
- b) Na presença de elevadas concentrações de eletrólitos, o método de Fajans pode apresentar resultados insatisfatórios, pois o precipitado tende a coagular, sofrendo uma floculação prematura;
- c) Alguns indicadores induzem a fotodecomposição de determinados precipitados, fato que ocorre com os haleto de prata;
- d) É restrito o número de titulações que podem ser conduzidas na presença de um indicador de adsorção adequado.

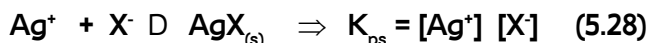
A titulação de brometos, iodetos e tiocianatos é mais satisfatória quando se usa eosina como indicador de adsorção, pois é um ácido mais forte que a fluoresceína, sendo a mudança de cor mais pronunciada. Contudo, na análise de cloretos, não pode ser usada, pois a variação de cor ocorre antes do P.E. ter sido atingido.

6. Curvas de Titulação

A reação de precipitação no ponto estequiométrico P.E. é regulada pelas concentrações do titulante e do analito e pelo valor da constante do produto de solubilidade (K_{ps}).

As curvas de titulação são obtidas traçando-se o cologaritmo da concentração do cátion ou do ânion do precipitado em função do volume do titulante. As concentrações são calculadas aplicando-se os princípios do produto de solubilidade.

Tomando como exemplo a titulação do sal genérico BX, cujo ânion é o íon X^- , empregando-se como titulante uma solução padrão de $AgNO_3$. Durante a titulação, forma-se o precipitado AgX, segundo a reação:



O sal BX é um eletrólito forte e se dissocia conforme a seguinte reação:



1º Ponto inicial: a titulação não foi iniciada, ou seja ($V_{Ag^+} = 0,00 \text{ mL}$)

Antes de iniciar-se a titulação, tem-se apenas o sal BX totalmente dissociado, e, portanto, a concentração de X^- é dada pela concentração analítica C_{BX} desse sal:

$$[X^-] = C_{BX} \Rightarrow pX = -\log [X^-] \Rightarrow pX = -\log C_{BX} \quad (5.29)$$

2º Região antes do P.E., ou seja, adição de um volume de nitrato de prata compreendido no intervalo entre $0 < V_{Ag^+} < V_{P.E.}$

Nesse estágio da titulação, o sal BX não reagiu totalmente, e, portanto, tem-se excesso do titulado X^- e o precipitado AgX formado. A concentração de X^- é dada por:

$$[X^-] = \frac{n^\circ \text{ mmols de } X^- \text{ em excesso}}{\text{Volume total de solução}} \quad (5.30)$$

Considerando que:

$$n^\circ \text{ mmols de } X^- \text{ em excesso} = (n^\circ \text{ mmols de } X^- \text{ inicial}) - (n^\circ \text{ mmols de } X^- \text{ que reagiu}) \quad (5.31)$$

Tendo em vista que pela estequiometria da reação, um mol (ou milimol) do analito reage com um mol (ou milimol) do titulante, tem-se que:

$$(n^\circ \text{ mmols de } X^- \text{ que reagiu}) = (n^\circ \text{ mmols de } Ag^+ \text{ que reagiu}) \quad (5.32)$$

Substituindo (5.32) em (5.31):

$$n^\circ \text{ mmols de } X^- \text{ em excesso} = (n^\circ \text{ mmols de } X^- \text{ inicial}) - (n^\circ \text{ mmols de } Ag^+ \text{ que reagiu}) \quad (5.33)$$

A fluoresceína é utilizada em oftalmologia para detectar lesões, infecções ou corpos estranhos na superfície ocular.

Os volumes do analito e do titulante adicionado são designados, respectivamente, por V_{X^-} e V_{Ag^+} , isto é:

$$V_{X^-} = \text{volume do analito } X^- \quad (5.34)$$

$$V_{Ag^+} = \text{volume do titulante } Ag^+ \quad (5.35)$$

O volume total da solução é igual ao somatório dos volumes do analito e do titulante adicionado:

$$\text{Volume total de solução} = V_{X^-} + V_{Ag^+} \quad (5.36)$$

A substituição das equações (5.33) e (5.36) na equação (5.30) resulta na equação (5.37):

$$[X^-] = \frac{(\text{n}^\circ \text{ mmols de } X^- \text{ inicial}) - (\text{n}^\circ \text{ mmols de } Ag^+ \text{ que reagiu})}{V_{X^-} + V_{Ag^+}} \quad (5.37)$$

Desse modo, obtém-se a relação:

$$[X^-] = \frac{(M_{X^-} V_{X^-}) - (M_{Ag^+} V_{Ag^+})}{V_{X^-} + V_{Ag^+}} \quad (5.38)$$

3º) No ponto estequiométrico (P.E.), ou seja, correspondente à adição de um volume de nitrato de prata igual a $V_{Ag^+} = V_{P.E.}$

Nesse ponto da titulação, tem-se o precipitado AgX completamente formado e nessa fase da titulação $[X^-] = [Ag^+]$ (5.39)

Substituindo a equação (5.39) na equação (5.28):

$$K_{ps} = [Ag^+]^2 = [X^-]^2 \quad (5.40)$$

$$\text{Portanto: } [Ag^+] = [X^-] = \sqrt{K_{ps}} \quad (5.41)$$

4º) Região após o P.E. e correspondente à adição de um excesso de volume de nitrato de prata, ou seja, adição de $V_{Ag^+} > V_{P.E.}$

Após o ponto estequiométrico, tem-se unicamente excesso do titulante $AgNO_3$, cuja concentração molar é dada pela equação (5.42) a seguir:

$$[Ag^+] = \frac{\text{n}^\circ \text{ mmols de } Ag^+ \text{ em excesso}}{\text{Volume total de solução}} \quad (5.42)$$

Entretanto, o número de milimols de Ag^+ em excesso é dado por:

$$\text{n}^\circ \text{ mmols de } Ag^+ \text{ em excesso} = (\text{n}^\circ \text{ mmols de } Ag^+ \text{ adicionado}) - (\text{n}^\circ \text{ mmols de } Ag^+ \text{ que reagiu}) \quad (5.43)$$

Considerando a equação (5.32), tem-se, portanto:

$$\text{n}^\circ \text{ mmols de } Ag^+ \text{ em excesso} = (\text{n}^\circ \text{ mmols de } Ag^+ \text{ adicionado}) - (\text{n}^\circ \text{ mmols de } X^- \text{ que reagiu}) \quad (5.44)$$

Substituindo as equações (5.36) e (5.44) na equação (5.42):

$$[Ag^+] = \frac{(\text{n}^\circ \text{ mmols de } Ag^+ \text{ adicionado}) - (\text{n}^\circ \text{ mmols de } X^- \text{ que reagiu})}{V_{X^-} + V_{Ag^+}} \quad (5.5)$$

Apesar da limitação da volumetria de precipitação quanto à disponibilidade de indicadores adequados para a detecção do P.F., os métodos instrumentais tornam muito mais extenso o seu campo de aplicação.

$$V_{X^-} + V_{Ag^+}$$

$$\text{Portanto: } [Ag^+] = \frac{(M_{Ag^+} V_{Ag^+}) - (M_{X^-} V_{X^-})}{V_{X^-} + V_{Ag^+}} \quad (5.46)$$

A Tabela 5.2 ilustra a variação de pCl ($pCl = -\log [Cl^-]$) durante a titulação de 50,00 mL de solução de NaCl 0,1000 mol L⁻¹ com solução de AgNO₃ 0,1000 mol L⁻¹.

Tabela 5.2

Variação de pCl e pAg durante a titulação de 50,00 mL de solução NaCl 0,1000 mol L ⁻¹ com solução de AgNO ₃ 0,1000 mol L ⁻¹					
Volume de AgNO ₃ (mL)	pCl	pAg	Volume de AgNO ₃ (mL)	pCl	pAg
0,00	1,00	-	49,50	3,30	6,51
10,00	1,18	8,63	49,90	4,00	5,81
20,00	1,37	8,43	50,00	4,90	4,90
30,00	1,60	8,20	50,10	5,81	4,00
40,00	1,95	7,85	51,00	6,80	3,00
45,00	2,28	7,53	55,00	7,48	2,32
49,00	3,00	6,81	60,00	7,77	2,04

A Figura 5.1 a seguir, apresenta duas curvas de titulação obtidas grafando-se os valores de pAg na ordenada e os volumes de nitrato de prata adicionados na abscissa.

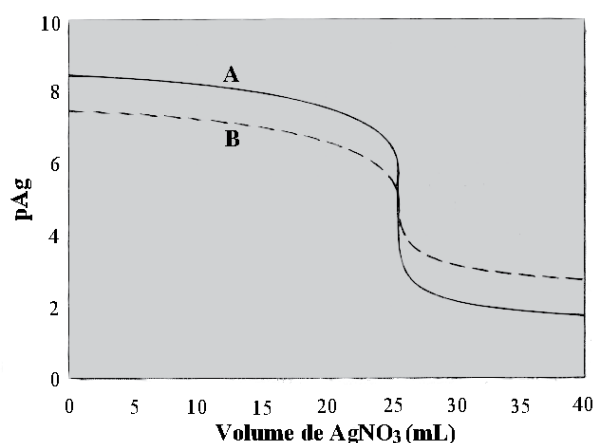
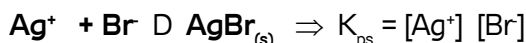


Figura 5.1 – Curvas de titulação de solução de NaCl com solução de AgNO₃. (curva A: titulação de 50,00 mL de solução de NaCl 0,0500 mol L⁻¹ com solução de AgNO₃ 0,1000 mol L⁻¹ e curva B: titulação de 50,00 mL de solução de NaCl 0,0050 mol L⁻¹ com solução de AgNO₃ 0,0100 mol L⁻¹).

Considerando como exemplo a titulação de 50,00 mL de solução de NaBr 0,0500 mol L⁻¹ com AgNO₃ 0,1000 mol L⁻¹. A seguinte reação ocorre entre o analito e o titulante:



O valor da constante do produto de solubilidade é dado na tabela 5.1 ($K_{ps} = 7,7 \times 10^{-13}$). O valor do pK_{ps} é: $pK_{ps} = -\log K_{ps} \Rightarrow pK_{ps} = -\log (7,7 \times 10^{-13}) = 12,11$

As mudanças de pAg nas proximidades do P.E. são muito mais pronunciadas na titulação de iodetos do que cloretos, em virtude da solubilidade do AgCl ser cerca de $1,4 \times 10^5$ vezes maior que a solubilidade do AgI.

Calculando o volume do ponto estequiométrico: $V_{P.E.} = 50,00 \times 0,0500/0,1000 \Rightarrow V_{P.E.} = 25,00 \text{ mL}$

Antes de iniciar-se a titulação, tem-se apenas o sal NaBr completamente dissociado e de concentração $0,0500 \text{ mol L}^{-1}$. Portanto:

$$pBr = -\log [Br] = -\log (0,05000) \Rightarrow pBr = 1,30$$

O valor de pAg é indeterminado, pois ainda não foi adicionada a solução titulante, isto é: $[Ag^+] = 0,00 \text{ mol L}^{-1}$.

Tomando como exemplo a adição de $V_{Ag^+} = 5,00 \text{ mL}$ (antes do $V_{P.E.}$), o analito Br encontra-se em excesso, pois só reagiu parcialmente. Os seguintes cálculos são efetuados para encontrar-se pAg e pBr :

$$[Br] = \frac{\text{nº mmols de Br em excesso}}{\text{Volume total de solução}} = \frac{(0,0500 \times 50,00) - (0,1000 \times 5,00)}{50,00 + 5,00} \Rightarrow$$

$$[Br] = 3,64 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \Rightarrow pBr = -\log (3,64 \times 10^{-2}) = 1,44 \Rightarrow$$

Considerando que $pK_{ps} = 12,11$ e que $pK_{ps} = pCl + pAg$ tem-se que:

$$pAg = pK_{ps} - pCl = 12,11 - 1,44 \Rightarrow pAg = 10,67$$

No ponto estequiométrico que compreende a adição de $V_{Ag^+} = 25,00 \text{ mL}$, tem-se o sal insolúvel $AgBr$ completamente formado. Nesse ponto da titulação: $[Br] = [Ag^+]$ e, portanto:

$$K_{ps} = [Ag^+]^2 = [Br]^2 \Rightarrow [Ag^+] = [Br] = \sqrt{K_{ps}} = 8,77 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1} \Rightarrow pAg = pBr = 6,06$$

Após o ponto estequiométrico, tem-se excesso do titulante $AgNO_3$. Consideremos a adição de $V_{Ag^+} = 26,00 \text{ mL}$:

$$[Ag^+] = \frac{\text{nº mmols de } Ag^+ \text{ em excesso}}{\text{Volume total de solução}} = \frac{(26,00 \times 0,1000) - (0,5000 \times 50,00)}{50,00 + 26,00}$$

$$\Rightarrow [Ag^+] = 1,32 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \Rightarrow pAg = -\log (1,32 \times 10^{-3}) = 2,88$$

Considerando que $pAg + pCl = pK_{ps} = 12,11$, encontra-se que $pBr = 9,23$

7. Fatores que Afetam as Curvas de Titulação

Em volumetria de precipitação, as curvas de titulação são afetadas pela concentração das espécies reagentes, ou seja, do titulante e do titulado e pela solubilidade do precipitado formado durante a titulação.

7.1 Concentração dos Reagentes

As variações de pAg nas imediações do P.E. são muito influenciadas pela concentração do titulante e do titulado. A Figura 5.1 mostra as curvas A e B, que representam, respectivamente, a titulação de $50,00 \text{ mL}$ de solução de $NaCl$ $0,0500 \text{ mol L}^{-1}$ com solução de $AgNO_3$ $0,1000 \text{ mol L}^{-1}$ (curva A) e a titu-

As variações de pAg nas imediações do P.E. são mais bruscas quanto mais concentradas forem as soluções reagentes, pois as reações de precipitação são mais completas.

lação de 50,00 mL de solução de NaCl 0,0050 mol L⁻¹ com solução AgNO₃ 0,0100 mol L⁻¹ (curva B). Observa-se que quanto maior a concentração dos reagentes, mais favorável é a titulação, ou seja, mais pronunciado é o P.E.

7.2 Solubilidade dos Precipitados

A Figura 5.2 mostra as variações de pAg nas imediações do P.E. para a titulação de cinco diferentes soluções salinas com solução de AgNO₃:

Curva A: titulação de solução de NaI 0,1000 mol L⁻¹ com solução de AgNO₃ 0,1000 mol L⁻¹ ($K_{ps\ AgI} = 8,3 \times 10^{-17}$; $S_{AgI} = 9,11 \times 10^{-9}$ mol L⁻¹)

Curva B: titulação de solução de NaBr 0,1000 mol L⁻¹ com solução de AgNO₃ 0,1000 mol L⁻¹ ($K_{ps\ AgBr} = 7,7 \times 10^{-13}$; $S_{AgBr} = 8,77 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹)

Curva C: titulação de solução de NaCl 0,1000 mol L⁻¹ com solução de AgNO₃ 0,1000 mol L⁻¹ ($K_{ps\ AgCl} = 1,56 \times 10^{-10}$; $S_{AgCl} = 1,25 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹)

Curva D: titulação de solução de NaIO₃ 0,1000 mol L⁻¹ com solução de AgNO₃ 0,1000 mol L⁻¹ ($K_{ps\ AgIO_3} = 3,0 \times 10^{-8}$; $S_{AgIO_3} = 1,73 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹)

Curva E: titulação de solução de NaBrO₃ 0,1000 mol L⁻¹ com solução de AgNO₃ 0,1000 mol L⁻¹ ($K_{ps\ AgBrO_3} = 5,7 \times 10^{-5}$; $S_{AgBrO_3} = 7,55 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹)

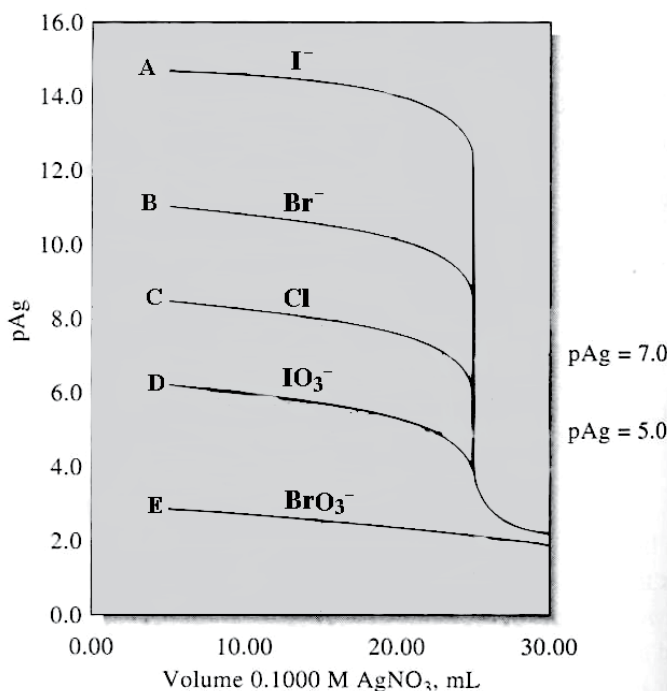


Figura 5.2 – Influência da solubilidade na curva de titulação de diferentes sais

Quanto mais insolúvel o precipitado formado na titulação, mais pronunciada será a variação de pAg em torno do P.E., em virtude da reação de precipitação ser mais completa.

Pode ser observado que à medida que a solubilidade aumenta, as variações de pAg nas proximidades do P.E. são muito menos acentuadas. Isso significa que quanto menor a solubilidade do precipitado mais favorável é a titulação por precipitação.

Atividades de avaliação



1. Quantos gramas de NaCl devem ser pesados para preparar-se 1,00 L de solução que seja 100,0 ppm em: a) íons Na^+ ? b) íons Cl^- ? c) Qual a concentração molar dessa solução? **Resposta:** a) 0,2541g; b) 0,1649g; c) $0,002821 \text{ mol L}^{-1}$.
2. Uma amostra de urina tem uma concentração de Cl^- de 150 mmol L^{-1} . Supondo que todo cloreto está presente sob a forma de NaCl, qual a concentração de NaCl em g L^{-1} ? **Resposta:** $8,77 \text{ g L}^{-1}$.
3. Que massa de Ag_2CO_3 se forma quando 25,00 mL de AgNO_3 $0,2000 \text{ mol L}^{-1}$ são misturados com 50,00 mL de Na_2CO_3 $0,0800 \text{ mol L}^{-1}$? **Resposta:** 0,689g.
4. A água do mar contém em média $1,08 \times 10^3$ ppm de Na^+ e 270 ppm de SO_4^{2-} . Calcule: a) Concentração molar de Na^+ e SO_4^{2-} , sabendo que a densidade da água do mar é $1,02 \text{ g mL}^{-1}$; b) pNa e p SO_4 . **Resposta:** a) 0,0479 mol L^{-1} ; 0,00287 mol L^{-1} ; b) 1,320; 2,542.
5. Deseja-se separar Pb^{2+} e Ba^{2+} por precipitação com CrO_4^{2-} . Numa solução contendo cada um desses íons em concentração de $0,1000 \text{ mol L}^{-1}$, pode 99,9% de Pb^{2+} ser precipitado antes do íon Ba^{2+} ? **Resposta:** Sim.
6. O método de Mohr foi usado na determinação de NaCl em 1,0004 g de uma amostra dissolvida e titulada com 32,51 mL de AgNO_3 $0,1012 \text{ mol L}^{-1}$. No teste em branco, foram consumidos 0,15 mL de solução de AgNO_3 . Calcule a % de NaCl nessa amostra. **Resposta:** 19,13%.
7. 50,00 mL de solução de brometo foi analisada por adição de 10,00mL de AgNO_3 $0,1000 \text{ mol L}^{-1}$ e titulação por retorno com KSCN $0,0832 \text{ mol L}^{-1}$, consumindo-se 5,34 mL. Qual a concentração de Br na solução original? **Resposta:** $1,11 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.
8. 20 tabletes de uma amostra contendo sacarina foram tratados com 20,00 mL de AgNO_3 $0,0818 \text{ mol L}^{-1}$. O filtrado foi titulado com 2,82 mL de KSCN $0,0412 \text{ mol L}^{-1}$. Calcule o teor médio em miligramas de sacarina por tablete. **Resposta:** 15,59 mg/tablete.
9. Uma amostra de 100,00 mL de água de esgoto é tratada com amônia sendo o sulfeto S^{2-} titulado com 8,47 mL de AgNO_3 $0,0131 \text{ mol L}^{-1}$. Determine ppm de H_2S nessa água. **Resposta:** 18,9 ppm.
10. Uma amostra de 20,00 mL de água do mar foi diluída a 100,00 mL. Retirou-se uma alíquota de 15,00 mL e titulou-se com 45,05mL de solução de AgNO_3 $0,1502 \text{ mol L}^{-1}$. Calcule ppm e g L^{-1} de NaCl na amostra. **Resposta:** 131834 ppm; $131,834 \text{ g L}^{-1}$.

11. Calcule a % de Br e material inerte numa amostra consistindo de $\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e pesando 8,0010 g. A amostra é dissolvida e diluída a 100,00 mL. À uma alíquota de 20,00 mL, adiciona-se 52,00 mL de AgNO_3 0,1998 mol L⁻¹, sendo o excesso de Ag^+ titulado com 4,03 mL de KSCN 0,0997 mol L⁻¹. **Resposta:** 96,12%; 3,88%.
12. Uma amostra de feldspato pesando 1,5001 g, é decomposta obtendo-se uma mistura de KCl e NaCl pesando 0,1803 g. Os cloretos são dissolvidos em água e adiciona-se 50,00 mL de AgNO_3 0,0833 mol L⁻¹. O filtrado requer 16,46 mL de KSCN 0,1000 mol L⁻¹ na titulação indireta. Calcule a % de K_2O no silicato. **Resposta:** 6,49%.
13. Uma solução de NaCl 0,1000 mol L⁻¹ é titulada a 95% com uma solução de AgNO_3 0,1000 mol L⁻¹. Calcule pAg e pCl nesse ponto da titulação. **Resposta:** 7,22; 2,59.
14. 40,00mL de BaCl_2 0,0250 mol L⁻¹ são titulados com Na_2SO_4 0,0500 mol L⁻¹. Sabendo que $K_{\text{psBaSO}_4} = 1,3 \times 10^{-10}$, determine os valores de pBa ao adicionar-se: a) 0,00 mL; b) V_{PE} ; c) $V_{\text{PE}} \pm 10,00$ mL. **Resposta:** a) 1,60; b) 4,94; c) 2,00; 7,74.
15. Compare as curvas de titulação obtidas por adição de diferentes volumes de titulante nas seguintes titulações: a) 50,00 mL de NaBr 0,1000 mol L⁻¹ com AgNO_3 0,1000 mol L⁻¹; b) 50,00 mL de NaBr 0,0100 mol L⁻¹ com AgNO_3 0,0100 mol L⁻¹.

Capítulo

6

Volumetria de Oxidação-Redução

Objetivos

- Observar as reações de oxidação-redução em células eletroquímicas.
- Entender os conceitos de potencial de eletrodo absoluto e potencial padrão de eletrodo.
- Conhecer e aplicar a equação de Nernst nas titulações de oxidação-redução, com e sem a participação de íons hidrogênio.
- Analisar o comportamento dos indicadores de oxidação-redução.
- Avaliar os métodos volumétricos de oxidação-redução.

1. Fundamentos Teóricos

A volumetria de oxidação-redução caracteriza-se pela reação de transferência de elétrons entre o titulante e o analito. A reação de oxidação envolve a perda de elétrons por uma substância, enquanto que na reação de redução, elétrons são ganhos por outra espécie. A espécie que perde elétrons é oxidada, e a espécie que ganha elétrons é reduzida. O agente oxidante recebe elétrons de outra espécie, sendo reduzido. O agente redutor doa elétrons à outra espécie, oxidando-se. Essas reações ocorrem simultaneamente, pois os elétrons perdidos na semi-reação de oxidação devem ser ganhos na semi-reação de redução, isto é, o número de elétrons ganhos por uma espécie é igual ao perdido pela outra.



Dependendo da natureza do analito podem ser utilizadas na titulação soluções padrões de agentes oxidantes ou soluções padrões de agentes redutores, mas muitas espécies redutoras reagem com o oxigênio do ar, e, assim, suas soluções padrões devem ser protegidas durante a preparação, o armazenamento e a titulação. Esse é um dos motivos pelo qual essas soluções são menos usadas como titulante que os agentes oxidantes. Os agentes oxidantes fortes mais usados em volumetria são: KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ e $(\text{NH}_4)_4\text{Ce}(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Os agentes redutores mais empregados como titulantes são: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e SnCl_2 . Por exemplo, na análise de íons Fe^{2+} , um titulante muito usado é o KMnO_4 , um forte agente oxidante:

$$5\text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ \rightarrow 5\text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$$

Íons Fe^{3+} podem ser analisados através da titulação com solução padrão de SnCl_2 , um agente redutor: $\text{Sn}^{2+} + 2\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Sn}^{4+} + 2\text{Fe}^{2+}$

Michael Faraday (1791 – 1867) foi pioneiro nas medidas da quantidade de carga elétrica necessária para depositar uma determinada quantidade de uma substância em um eletrodo.

Os metais na forma elementar têm uma maior tendência a ceder elétrons, isto é, sofrerem oxidação. Desse modo, nessa forma elementar atuam como agentes redutores.

Para que a reação entre o titulante e o analito seja completa e apresente um ponto final nítido, a capacidade oxidante de uma espécie deve ser muito diferente da capacidade redutora da outra espécie, ou seja, uma espécie deve apresentar forte tendência a ganhar e a outra a perder elétrons.

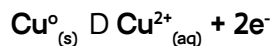
2. Reações de Oxidação-Redução em Células Eletroquímicas

As reações eletroquímicas podem ser espontâneas ou forçadas e ocorrem respectivamente, por dois modos fisicamente diferentes: transferência direta e transferência indireta de elétrons.

2.1 Transferência Direta de Elétrons

Esse tipo de transferência ocorre quando o oxidante e o redutor estão em contato físico. Seja, por exemplo, uma solução de AgNO_3 na qual mergulha-se uma placa de cobre, os íons Ag^+ migram da solução à placa de cobre, ocorrendo a semi-reação: $\text{Ag}^+_{(\text{aq})} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}^0_{(\text{s})}$

Ao mesmo tempo, uma quantidade equivalente de cobre é oxidada:



A seguinte equação química representa a reação global ocorrida:



2.2 Transferência Indireta de Elétrons: Células Eletroquímicas

A transferência indireta de elétrons ocorre em células eletroquímicas nas quais o oxidante e o redutor estão fisicamente separados. São sistemas adequados para estudar os equilíbrios de oxidação-redução através da medição do potencial. Consistem em:

(1) Eletrólito: condutor iônico de eletricidade;

(2) Eletrodo: em geral é metálico e imerso numa solução eletrolítica, possibilitando a transferência de elétrons;

(3) Condutor Metálico Externo: liga os eletrodos entre si, permitindo a passagem de corrente elétrica entre eles;

(4) Ponte salina: eletrólito que mantém o contato elétrico entre as duas soluções eletrolíticas de modo que a transferência de carga se dá através das soluções sem que haja a mistura destas. Um eletrólito muito usado é o cloreto de potássio, cuja solução saturada está contida em um tubo de vidro em forma de U. As extremidades do tubo em U são vedadas com material poroso e mergulhadas cada uma nas soluções eletrolíticas.

As baterias automotivas atuam como célula galvânica quando empregadas para acionar a ignição, os faróis e o rádio e como célula eletrolítica, quando estão sendo carregadas pelo gerador externo.

A condução da corrente elétrica entre soluções eletrolíticas se dá através dos íons positivos e negativos da ponte salina que migram em direções opostas mantendo a eletroneutralidade. Os eletrodos estão ligados por um potenciômetro que mede a diferença de potencial elétrico (d.d.p.) entre as duas meia-células. A d.d.p. desenvolvida é uma medida da tendência da reação proceder do estado de não-equilíbrio para a condição de equilíbrio. Quanto maior o potencial mais favorável é a reação.

As células eletroquímicas podem ser de dois tipos: 1) galvânicas, voltaicas ou pilhas; 2) eletrolíticas.

As células galvânicas são células eletroquímicas que armazenam ou acumulam energia elétrica. São sistemas formados por dois eletrodos geralmente metálicos, imersos numa mesma ou em diferentes soluções eletrolíticas. As reações eletroquímicas nas interfaces dos eletrodos têm tendência a ocorrer espontaneamente e geram corrente elétrica. Os elétrons fluem do anodo para o catodo através do condutor externo.

As células eletrolíticas são células eletroquímicas nas quais é necessário o fornecimento de energia elétrica para que ocorram reações nos eletrodos. Consomem energia e para operar, requerem fonte externa de energia.

Tanto na célula galvânica quanto na eletrolítica, o catodo é o eletrodo em que ocorre redução e no anodo se dá a oxidação. Na célula galvânica, o anodo é negativo, mas é positivo na célula eletrolítica, enquanto o catodo é positivo na célula galvânica e negativo na célula eletrolítica.

Numa célula eletroquímica, a eletricidade é transportada por: 1) elétrons: transportam-na através dos eletrodos e do condutor externo; 2) cátions e ânions: transportam-na no interior da célula; 3) a condução iônica da solução é acoplada à condução eletrônica nos eletrodos pela redução no catodo e oxidação no anodo.

Seja, por exemplo, a célula galvânica constituída por duas soluções separadas entre si: uma solução de AgNO_3 na qual se mergulha uma placa de Ag metálica como eletrodo, e outra solução de CuSO_4 onde se imerge um eletrodo de Cu.

A Figura 6.1 apresenta essa célula galvânica em que ocorre a reação:



O potencial absoluto de um eletrodo não pode ser medido, uma vez que experimentalmente não há meios de dispor um voltímetro entre as fases solução-metal e medir a passagem de corrente elétrica de uma fase para outra ou vice-versa.

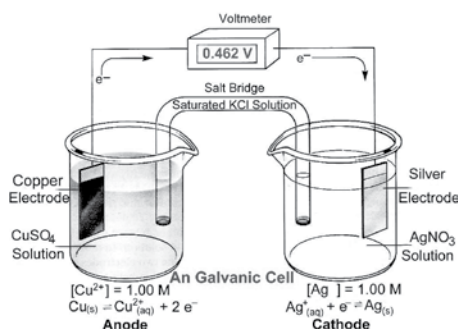


Figura 6.1 – Célula galvânica constituída por solução de AgNO_3 em que se mergulha um eletrodo de Ag metálica e solução de CuSO_4 na qual se imerge uma placa de Cu como eletrodo.

Fonte: SKOOG, D.A. WEST, D. M. & HOLLER, F.J. Analytical Chemistry. An Introduction. 5ª Ed., Saunders College Publishing, 1990.

Para que ocorra a oxidação da prata, é necessário fazer o contato elétrico entre as duas soluções através de um tubo em forma de U contendo uma solução eletrolítica de KCl, a fim de manter a eletroneutralidade do sistema e impedir a mistura das duas soluções. Um voltímetro acoplado ao sistema mede a d.d.p. entre os dois eletrodos, isto é, mede a tendência da reação em atingir o equilíbrio, no qual, as concentrações são iguais: $[\text{Cu}^{2+}] = [\text{Ag}^+]$, e, portanto, a d.d.p. é nula, pois não há fluxo de elétrons. A posição de equilíbrio independe se a reação ocorre por transferência direta ou indireta de elétrons. Um exemplo de célula eletrolítica é representado pela reação inversa da anterior: $2\text{Ag}^0_{(\text{s})} + \text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} \rightleftharpoons 2\text{Ag}^+_{(\text{aq})} + \text{Cu}^0_{(\text{s})}$

Na célula eletroquímica mostrada na Figura 6.2, o eletrodo de Ag é o anodo e é conectado ao terminal positivo do condutor externo. O eletrodo de Cu conectado ao terminal negativo desse condutor é o catodo.

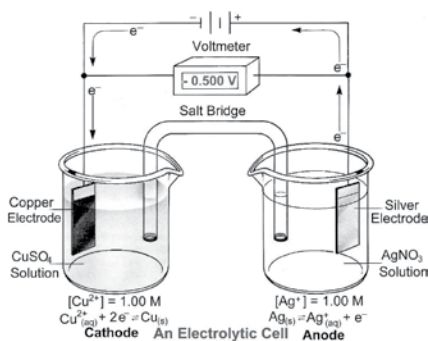


Figura 6.2 – Célula eletrolítica constituída por solução de AgNO_3 em que se mergulha um eletrodo de Ag metálica e solução de CuSO_4 na qual se imerge uma placa de Cu como eletrodo.

Fonte: SKOOG, D.A. WEST, D. M. & HOLLER, F.J. Analytical Chemistry. An Introduction. 5ª edição, Saunders College Publishing, 1990.

3. Potencial de Eletrodo

Quando o equilíbrio é atingido numa célula eletroquímica, o eletrodo e a solução estão eletricamente carregados, havendo uma separação de cargas na interface eletrodo-solução. Desenvolve-se uma d.d.p. entre o metal e a solução e o potencial que aparece no eletrodo é chamado de *Potencial Absoluto de Eletrodo*, associado à semi-reação que ocorre em cada eletrodo. É uma medida da tendência das substâncias em ganhar ou perder elétrons.

Esse potencial não pode ser medido experimentalmente, pois para medi-lo deve ser conectado um voltímetro ao eletrodo e à solução através de outro condutor. Esse segundo contato envolve outra interface metal-solução e atua como uma nova semi-célula. O voltímetro medirá uma d.d.p. e não um potencial elétrico absoluto. O potencial medido está associado à segunda semi-reação e é obtido pela diferença entre o potencial da semi-reação de interesse e o potencial da meia-célula feita por esse segundo contato elétrico.

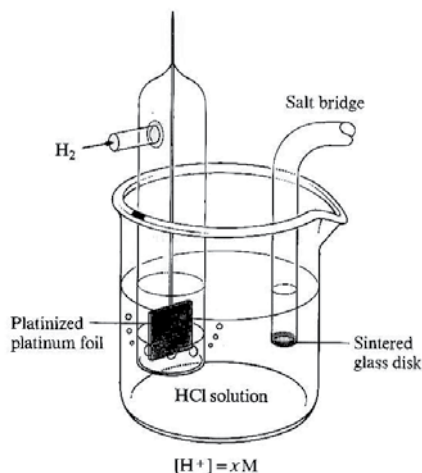
A impossibilidade experimental de medir o potencial absoluto de eletrodo não apresenta dificuldades, pois podem ser medidos potenciais relativos, denominados *Potenciais Padrões de Eletrodos*, medidos em relação à semi-células de referência. A d.d.p. compara a carga existente nos dois pontos, ou seja, é uma medida relativa. Quanto maior a d.d.p. entre os eletrodos, maior é a tendência de a reação ocorrer.

Como não é possível medir o potencial absoluto de um eletrodo, um segundo eletrodo é necessário para completar o circuito. Na prática um eletrodo padrão é conectado ao eletrodo cujo potencial se deseja medir e a medida de potencial é feita em relação a esse eletrodo. Essa associação do eletrodo padrão ao eletrodo de interesse resulta numa pilha. O eletrodo mundialmente adotado como referência é o *Eletrodo Normal de Hidrogênio* (ENH) ou *Eletrodo Padrão de Hidrogênio* (EPH) ao qual se atribui-se convencionalmente um potencial nulo ($E^\circ = 0,000 \text{ V}$) e é representado pela reação: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_{2(g)}$
 $E^\circ = 0,000 \text{ V}$

Esse eletrodo foi escolhido como padrão, pois apresenta vantagens: 1) é de fácil construção; 2) possui potencial reprodutível e constante; 3) tem comportamento reversível.

Os íons metálicos, ou seja, a forma oxidada dos metais, apresentam maior tendência a receber elétrons atuando como agentes oxidantes.

A figura 6.3 é uma representação de um eletrodo padrão de hidrogênio.



A hydrogen gas electrode

O eletrodo padrão de hidrogênio (EPH) ou eletrodo normal de hidrogênio (ENH) consiste de um fio de platina imerso numa solução iônica de íons hidrogênio com atividade unitária na qual borbulha-se gás hidrogênio a 1 atm de pressão.

Figura 6.3 – Representação do eletrodo padrão de hidrogênio.

Fonte: SKOOG, D.A. WEST, D. M. & HOLLER, F.J. Analytical Chemistry. An Introduction. 5ª edição, Saunders College Publishing, 1990.

A Figura 6.4 ilustra a medida do potencial de eletrodo relativo (em relação ao EPH), exemplificada para a determinação do potencial da reação:

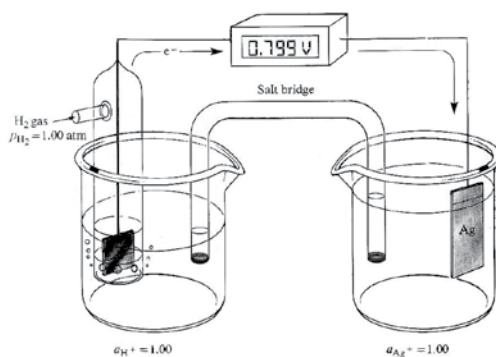
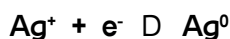


Figura 6.4 – Medida do potencial de eletrodo em relação ao EPH para a reação $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}^0$.

Fonte: SKOOG, D.A. WEST, D. M. & HOLLER, F.J. Analytical Chemistry. An Introduction. 5ª edição, Saunders College Publishing, 1990.

A Tabela 6.1 apresenta os potenciais padrão de eletrodo para algumas reações.

Tabela 6.1 - Potenciais padrão de eletrodo para algumas reações

Semi-reação	E° (volts)	Semi-reação	E° (volts)
$F_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2HF(aq.)$	3,06	$Cu^+ + e^- \rightleftharpoons Cu^0$	0,521
$O_3 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons O_2 + H_2O$	2,07	$IO^- + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons I^- + 2OH^-$	0,49
$S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2SO_4^{2-}$	2,01	$Fe(CN)_6^{3-} + e^- \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{4-}$	0,36
$Co^{3+} + e^- \rightleftharpoons Co^{2+}$	1,842	$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu^0$	0,337
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	1,77	$IO_3^- + 3H_2O + 6e^- \rightleftharpoons I^- + 6OH^-$	0,26
$Ce^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ce^{3+}$ (solução perclórica - 1 mol L ⁻¹)	1,70	$AgCl + e^- \rightleftharpoons Ag^0 + Cl^-$	0,2222
$IO_4^- + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons IO_3^- + H_2O$	1,70	$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2SO_3 + H_2O$	0,20
$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightleftharpoons MnO_2 + 2H_2O$	1,695	$Cu^{2+} + e^- \rightleftharpoons Cu^+$	0,153
$PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons PbSO_4 + 2H_2O$	1,685	$Sn^{4+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn^{2+}$	0,15
$Ce^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ce^{3+}$ (solução nítrica - 1 mol L ⁻¹)	1,61	$S + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2S$	0,14
$BrO_3^- + 6H^+ + 5e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}Br_2 + 3H_2O$	1,52	$S_4O_6^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2S_2O_3^{2-}$	0,08
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$	1,51	$AgBr + e^- \rightleftharpoons Ag^0 + Br^-$	0,07
$Mn^{3+} + e^- \rightleftharpoons Mn^{2+}$	1,51	$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$	0
$HClO + H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Cl^- + H_2O$	1,49	$2H_2SO_3 + H^+ + 2e^- \rightleftharpoons HS_2O_4^- + 2H_2O$	-0,08
$ClO_3^- + 6H^+ + 5e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}Cl_2 + 3H_2O$	1,47	$Pb^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pb^0$	-0,126
$PbO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2H_2O$	1,455	$Sn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn^0$	-0,136
$HIO + H^+ + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}I_2 + H_2O$	1,45	$AgI + e^- \rightleftharpoons Ag^0 + I^-$	-0,15
$ClO_3^- + 6H^+ + 6e^- \rightleftharpoons Cl^- + 3H_2O$	1,45	$CuI + e^- \rightleftharpoons Cu^0 + I^-$	-0,19
$Ce^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ce^{3+}$ (solução sulfúrica - 1 mol L ⁻¹)	1,44	$Ni^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ni^0$	-0,250
$BrO_3^- + 6H^+ + 6e^- \rightleftharpoons Br^- + 3H_2O$	1,44	$V^{3+} + e^- \rightleftharpoons V^{2+}$	-0,26
$Cl_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-$	1,3595	$PbCl_2 + 2e^- \rightleftharpoons Pb^0 + 2Cl^-$	-0,268
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1,33	$Co^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Co^0$	-0,277
$Ce^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ce^{3+}$ (solução clorídrica - 1 mol L ⁻¹)	1,28	$PbBr_2 + 2e^- \rightleftharpoons Pb^0 + 2Br^-$	-0,280
$MnO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2H_2O$	1,23	$PbSO_4 + 2e^- \rightleftharpoons Pb^0 + SO_4^{2-}$	-0,36
$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	1,23	$PbI_2 + 2e^- \rightleftharpoons Pb^0 + 2I^-$	-0,37
$IO_3^- + 6H^+ + 5e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}I_2 + 3H_2O$	1,195	$Cd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cd^0$	-0,403
$ClO_4^- + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons ClO_3^- + H_2O$	1,19	$Cr^{3+} + e^- \rightleftharpoons Cr^{2+}$	-0,41
$Br_2(liq.) + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-$	1,065	$Fe^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe^0$	-0,440
$HNO_2 + H^+ + e^- \rightleftharpoons NO + H_2O$	1,00	$2CO_2(gas) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2C_2O_4(aq.)$	-0,49
$HIO + H^+ + 2e^- \rightleftharpoons I^- + H_2O$	0,99	$S + 2e^- \rightleftharpoons S^{2-}$	-0,51
$NO_3^- + 4H^+ + 3e^- \rightleftharpoons NO + 2H_2O$	0,96	$U^{4+} + e^- \rightleftharpoons U^{3+}$	-0,61
$NO_3^- + 3H^+ + 2e^- \rightleftharpoons HNO_2 + H_2O$	0,94	$HgS + 2e^- \rightleftharpoons Hg^0 + S^{2-}$	-0,70
$2Hg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Hg_2^{2+}$	0,920	$Ag_2S + 2e^- \rightleftharpoons 2Ag^0 + S^{2-}$	-0,71
$ClO^- + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons Cl^- + 2OH^-$	0,89	$Cr^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Cr^0$	-0,74
$NO_3^- + 10H^+ + 8e^- \rightleftharpoons NH_4^+ + 3H_2O$	0,87	$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn^0$	-0,763
$Cu^{2+} + I^- + e^- \rightleftharpoons CuI$	0,86	$2SO_4^{2-} + 2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons S_2O_4^{2-} + 4OH^-$	-1,12
$Hg_2^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Hg^0$	0,854	$Mn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mn^0$	-1,18
$NO_3^- + 2H^+ + e^- \rightleftharpoons NO_2 + H_2O$	0,80	$ZnO_2^{2-} + 2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons Zn^0 + 4OH^-$	-1,22
$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag^0$	0,7991	$Al^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Al^0$	-1,66
$Hg_2^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg^0$	0,789	$H_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2H^-$	-2,25
$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$	0,771	$Al(OH)_3 + 3e^- \rightleftharpoons Al^0 + 4OH^-$	-2,35
$BrO^- + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons Br^- + 2OH^-$	0,76	$Mg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mg^0$	-2,37
$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2O_2$	0,682	$Na^+ + e^- \rightleftharpoons Na^0$	-2,714
$BrO_3^- + 3H_2O + 6e^- \rightleftharpoons Br^- + 6OH^-$	0,61	$Ca^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ca^0$	-2,87
$MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- \rightleftharpoons MnO_2 + 4OH^-$	0,60	$Sr^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Sr^0$	-2,89
$MnO_4^- + e^- \rightleftharpoons MnO_4^{2-}$	0,564	$Ba^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ba^0$	-2,90
$I_3^- + 2e^- \rightleftharpoons 3I^-$	0,5355	$K^+ + e^- \rightleftharpoons K^0$	-2,925
$I_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$	0,535	$Li^+ + e^- \rightleftharpoons Li^0$	-3,045

A diferença de potencial entre o EPH e qualquer semi- reação de redução, na qual todos os íons em solução possuem atividade unitária, é denominada de potencial de eletrodo padrão, E°.

Fonte: BACCAN, N., ANDRADE, S. C., GODINHO, O. E. S. e BARONE, S. C. Química Analítica Quantitativa Elementar, Editora Edgar Blucher Ltda., 2001.

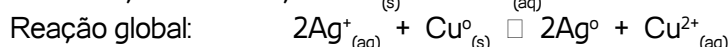
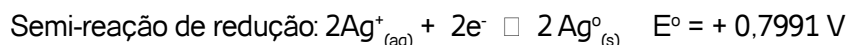
A convenção da IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) estabelece que o Potencial Padrão de Eletrodo e o seu sinal, serão aplicados às semi-reações de redução, daí receber a denominação de Potencial Padrão de Redução.

As reações apresentadas na tabela são reações de redução, conforme estabelecido pela IUPAC. As semi-células que possuem $E^0 < 0$ e estão na parte inferior da tabela, reduzem H^+ a $H_{2(g)}$. As semi-células que oxidam $H_{2(g)}$ a

H^+ possuem $E^0 > 0$ e estão no topo da tabela. Assim, agentes oxidantes possuem $E^0 > 0$ e agentes redutores $E^0 < 0$. Comparando semi-reações, aquela que possuir maior potencial de redução, forçará a outra a receber elétrons. Quanto mais positivo E^0 , maior a tendência da forma oxidada ser reduzida, isto é, mais forte é o agente na forma oxidada e mais fraco na forma reduzida. Por outro lado, quanto mais negativo E^0 , mais fraco é o agente oxidante na forma oxidada e mais forte é o redutor na forma reduzida.

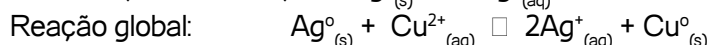
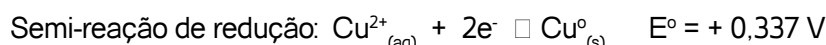
As reações de oxidação-redução são espontâneas se o potencial da reação total ($E^0_{total} > 0$) for positivo. Observemos os seguintes exemplos:

Exemplo 1: A reação entre íons Ag^+ e Cu metálico é espontânea?



$$E^0_{total} = (+0,7991 \text{ V}) + (-0,337 \text{ V}) \quad E^0_{total} = +0,462 \text{ V} > 0$$

Exemplo 2: A reação entre íons Cu^{2+} e Ag metálico (reação inversa a anterior) é espontânea?



$$E^0_{total} = (-0,7991 \text{ V}) + (+0,337 \text{ V}) \quad E^0_{total} = -0,462 \text{ V} < 0$$

(a reação não é espontânea).

4. Equação de Nernst

O efeito da concentração sobre os potenciais de eletrodo é descrito pela equação desenvolvida por volta de 1889 pelo químico e físico alemão Walther Hermann Nernst. A partir de raciocínios termodinâmicos, Nernst desenvolveu a relação quantitativa conhecida como equação de Nernst, que relaciona o potencial ou a força eletromotriz de uma pilha às concentrações das espécies oxidantes e redutoras. Essa equação é muito empregada em volumetria de oxidação-redução. Seja a reação de redução genérica:



A relação termodinâmica entre a variação da energia livre de qualquer reação e a variação da energia livre padrão, é dada pela equação:

$$G = G^0 + RT \ln Q \quad (6.1) \quad \text{onde:}$$

G = energia livre; G^0 = energia livre padrão; $R = 8,314 \text{ V C K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ (constante universal dos gases); T = temperatura Kelvin; $\ln$ = logaritmo neperiano; Q = quociente de reação, expresso na lei de ação das massas da reação e que relaciona as atividades das espécies oxidadas e reduzidas.

$$Q = \frac{(aA)^x (aB)^y \dots}{(aP)^s (aQ)^t \dots} \quad (6.2) \quad \text{onde:}$$

$aA, aB, aP, aQ, \dots$ = atividade das espécies A, B, P, Q,...

$x, y, s, t, \dots$ = coeficientes estequiométricos da reação

Mas, numa reação de oxidação-redução, tem-se que:

$$G = - nFE \quad (6.3) \quad \text{e}$$

$$G^0 = - nFE^0 \quad (6.4) \quad \text{onde:}$$

E = potencial padrão da célula; E^0 = potencial normal de eletrodo (é uma constante física que dá uma descrição quantitativa da força relativa que conduz a reação da semi-célula; n = nº de elétrons envolvidos na reação de oxidação-redução; F (nº de Faraday) = carga elétrica de um mol de elétrons = 96493 C mol^{-1}

Substituindo-se as equações (6.2), (6.3) e (6.4) na equação (6.1):

$$nFE = nFE^0 + RT \ln \left(\frac{(aA)^x (aB)^y \dots}{(aP)^s (aQ)^t \dots} \right) \quad (6.5)$$

Dividindo-se a equação (6.5) pelo termo (nF), obtém-se a equação de Nernst

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{(aA)^x (aB)^y \dots}{(aP)^s (aQ)^t \dots} \right) \quad (6.6)$$

A equação de Nernst pode ser reescrita, considerando-se que:

a) $\ln x = 2,303 \log x$

b) $T = 25^\circ\text{C}$ (298 K)

c) Em soluções diluídas as atividades são aproximadamente iguais às concentrações, ou seja: $aA, aB, aP, aQ, \dots$ $[A], [B], [P], [Q], \dots$

$$E = E^0 + \frac{0,0592}{n} \log \left(\frac{[A]^x [B]^y \dots}{[P]^s [Q]^t \dots} \right) \quad (6.7)$$

A equação de Nernst é uma medida quantitativa entre a concentração e o potencial de eletrodo e fornece informações sobre as constantes de equilíbrio. Exemplificando a aplicação da equação de Nernst para a reação:



$$E = E^0 + \frac{0,0592}{6} \log \left(\frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] [\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2} \right)$$

De acordo com a convenção adotada internacionalmente, as semi-reações devem ser escritas como reações de redução.

5. Curvas de Titulação

As curvas de titulação da volumetria de oxidação-redução são traçadas grafando-se os potenciais elétricos (E) na ordenada e os volumes (v) de titulante na abscissa. Os potenciais são calculados através da equação de Nernst. Por conveniência, a curva é dividida em três regiões: a) antes do P.E.; b) no P.E.; c) após o P.E. A Figura 6.5 apresenta uma típica curva de titulação redox.

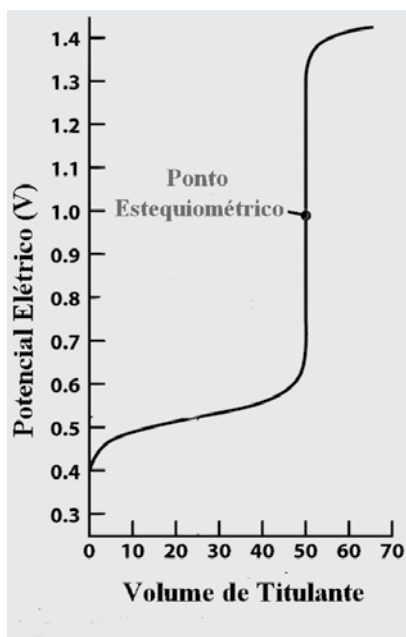
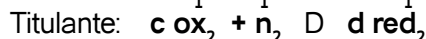
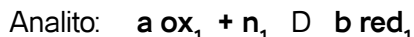


Figura 6.5 – Curva de titulação da volumetria de oxidação-redução

5.1 Reações sem a participação de Íons Hidrogênio

Considerando as semi-reações genéricas que ocorrem durante a titulação e escritas como semi-reações de redução, conforme estabelecido pela IUPAC:



O par redox do analito é representado por ox_1/red_1 e o do titulante por ox_2/red_2 .

1ª) Região antes do P.E., ou seja, adição de um volume de titulante compreendido no intervalo entre $0 < V_{\text{titulante}} < V_{\text{P.E.}}$

Antes do P.E. tem-se excesso do titulado (analito) e a equação de Nernst (equação 6.7) é aplicada ao par redox do analito. Portanto, o potencial é calculado a partir da relação entre as concentrações dos componentes do par redox ox_1/red_1 :

$$E_1 = E^{\circ}_1 + \frac{0,0592}{n_1} \left\{ \log \left(\frac{[\text{ox}_1]^a}{[\text{red}_1]^b} \right) \right\} \quad (6.8)$$

2º) No ponto estequiométrico (P.E.), ou seja, correspondente à adição de um volume de titulante igual a $V_{\text{titulante}} = V_{\text{P.E.}}$

Considera-se o par redox tanto do analito quanto do titulante. Desse modo, aplicando-se a equação (6.7) para os dois pares redox, tem-se que:

a) Par redox ox_1/red_1 (analito): usa-se a equação (6.8)

b) Par redox ox_2/red_2 (titulante):

$$E_2 = E^{\circ}_2 + \frac{0,059}{n_2} \left\{ \log \left(\frac{[\text{ox}_2]^c}{[\text{red}_2]^d} \right) \right\} \quad (6.9)$$

Na volumetria de oxidação-redução, uma variação pronunciada do potencial elétrico é observada nas imediações do ponto estequiométrico.

Levando em consideração que no P.E., os potenciais dos dois sistemas são iguais, tem-se que: $E_1 = E_2 = E_{\text{eq}}$ (potencial no P.E) **(6.10)**

Resolvendo o sistema constituído pelas equações (6.8) e (6.9) e (6.10):

$$\Rightarrow E_{\text{eq}} = \frac{n_1 E^{\circ}_1 + n_2 E^{\circ}_2}{n_1 + n_2} + \frac{0,0592}{n_1 + n_2} \left\{ \log \left(\frac{[\text{ox}_1]^a [\text{ox}_2]^c}{[\text{red}_1]^b [\text{red}_2]^d} \right) \right\} \quad (6.11)$$

3º) Região após o P.E. que corresponde à adição de um excesso de volume de titulante, ou seja, adição de $V_{\text{titulante}} > V_{\text{P.E.}}$

Nesse estágio da titulação tem-se excesso de titulante e a equação de Nernst é empregada para o par redox ox_2/red_2 do titulante (equação (6.9)).

Tomando como exemplo a titulação de 25,00 mL de solução de FeSO_4 0,1000 mol L⁻¹ com solução de Ce^{4+} 0,1000 mol L⁻¹ em meio sulfúrico.

Reação na titulação: $\text{Fe}^{2+} + \text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Ce}^{3+}$

Semi-reação 1: $\text{Fe}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ $E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,771 \text{ V}$ (Tabela 6.1)

Semi-reação 2: $\text{Ce}^{4+} + e^- \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ $E^{\circ}_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} = 1,44 \text{ V}$ (Tabela 6.1)

O volume do ponto estequiométrico corresponde à adição de 25,00 mL solução de Ce^{4+} 0,1000 mol L⁻¹, calculado do seguinte modo:

Cálculo do $V_{\text{P.E.}}$: $(25,00 \times 0,1000) / 0,1000 \Rightarrow V_{\text{P.E.}} = 25,00 \text{ mL}$

Considerando as sucessivas adições de titulante, três distintas regiões devem ser consideradas: antes do P.E., no P.E. e após o P.E.

- a) Antes de iniciar-se a titulação, ou seja, $V_{\text{Ce}^{4+}} = 0,00 \text{ mL}$, teoricamente deveria ter-se apenas Fe^{2+} em solução, porém, devido ao oxigênio dissolvido, uma fração desconhecida de íons Fe^{2+} é oxidada a íons Fe^{3+} . Portanto, não é possível determinar as concentrações desses íons e o potencial não pode ser calculado, mas apenas medido experimentalmente.
- b) Adição de $5,00 \text{ mL}$ de solução de Ce^{4+} (antes do P.E.): tem-se excesso de FeSO_4 e considera-se apenas o sistema redox $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. Portanto:
- Semi-reação 1: $\text{Fe}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ $E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,771 \text{ V}$

$$E = E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + 0,0592 \left\{ \log \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right) \right\}$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{(5,00 \times 0,1000)}{(25,00 + 5,00)} \Rightarrow [\text{Fe}^{3+}] = 1,67 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{(25,00 \times 0,1000) - (5,00 \times 0,1000)}{25,00 + 5,00} \Rightarrow [\text{Fe}^{2+}] = 6,67 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

Substituindo os valores das concentrações e do potencial E° , encontra-se o valor de $E_1 = 0,735 \text{ V}$

- c) Adição de $25,00 \text{ mL}$ de solução de Ce^{4+} (P.E.): consideram-se os dois pares redox: $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ e $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$.



$$E_{\text{eq}} = E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + 0,0592 \left\{ \log \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right) \right\}$$

$$E_{\text{eq}} = E^\circ_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} + 0,0592 \left\{ \log \left(\frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]} \right) \right\}$$

Somando-se as duas equações, obtém-se:

$$2E_{\text{eq}} = E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + E^\circ_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} + 0,0592 \left\{ \log \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Fe}^{2+}][\text{Ce}^{3+}]} \right) \right\}$$

Mas, as seguintes relações se estabelecem nesse ponto da titulação:

$$[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Ce}^{4+}] \text{ e } [\text{Fe}^{3+}] = [\text{Ce}^{3+}]$$

Essas relações substituídas na equação de Nernst resultam em:

$$E_{\text{eq}} = 1,11 \text{ V}$$

A variação do potencial elétrico E no ponto estequiométrico é mais acentuada quando a reação é mais completa, isto é, quando a constante de equilíbrio é maior.

- d) Adição de 30,00 mL de solução de Ce^{4+} (após o P.E.): tem-se excesso de solução de Ce^{4+} e considera-se o par redox $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$.

$$E_2 = E^\circ_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} + 0,0592 \left\{ \log \left(\frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]} \right) \right\}$$

$$\text{Ce}^{4+} = \frac{(30,00 \times 0,1000) - (25,00 \times 0,1000)}{25,00 + 30,00} \Rightarrow \text{Ce}^{4+} = 9,09 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{Ce}^{3+} = \frac{(25,00 \times 0,1000)}{25,00 + 30,00} \Rightarrow \text{Ce}^{3+} = 4,55 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

$$E = 1,44 + 0,0592 \log \frac{9,09 \times 10^{-3}}{4,55 \times 10^{-2}} \Rightarrow E = 1,40 \text{ V}$$

A Tabela 6.2 ilustra a variação de potencial elétrico durante a titulação.

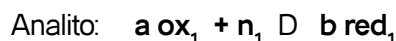
Tabela 6.2

Variação de potencial elétrico durante a titulação 25,00 mL de solução de FeSO_4 0,1000 mol L ⁻¹ com solução de Ce^{4+} 0,1000 mol L ⁻¹ em meio sulfúrico			
Volume de Ce^{4+} (mL)	E (V)	Volume de Ce^{4+} (mL)	E (V)
0,00	-	24,90	0,91
5,00	0,74	25,00	1,11
10,00	0,76	25,50	1,34
12,50	0,77	30,00	1,40
20,00	0,81	45,00	1,43

A titulação de íons Fe^{2+} deve ser efetuada em meio ácido a fim de evitar a hidrólise dos reagentes e produtos.

5.2 Reações com a participação de Íons Hidrogênio

Considerando que as seguintes semi-reações genéricas descrevem o processo de titulação na qual o pH é um fator importante:



O par redox do analito é representado por ox_1/red_1 e o do titulante por ox_2/red_2 .

1º) Região antes do P.E., ou seja, adição de um volume de titulante compreendido no intervalo entre $0 < V_{\text{titulante}} < V_{\text{P.E.}}$

Nessa fase da titulação, tem-se excesso do titulado (analito). A equação de Nernst (equação 6.7) é aplicada ao par redox do analito e o potencial é calculado a partir da relação entre as concentrações dos componentes do par redox ox_1/red_1 (equação 6.8) anteriormente apresentada.

2º) O ponto estequiométrico (P.E.) corresponde à adição de um volume de titulante igual a $V_{\text{titulante}} = V_{\text{P.E.}}$

Consideram-se os dois pares redox, ou seja, do analito e do titulante. Aplicando-se a equação (6.7), tem-se que:

a) Par redox ox_1/red_1 : usa-se a equação (6.8)

b) Par redox ox_2/red_2 :

$$E_2 = E_2^\circ + \frac{0,0592}{n_2} \left\{ \log \left(\frac{[\text{ox}_2]^c [\text{H}^+]^y}{[\text{red}_2]^d} \right) \right\} \quad (6.12)$$

Resolvendo o sistema constituído pelas equações (6.8), (6.10) e (6.12):

$$E_{\text{eq}} = \frac{n_1 E_1^\circ + n_2 E_2^\circ}{n_1 + n_2} + \frac{0,0592}{n_1 + n_2} \left\{ \log \left(\frac{[\text{ox}_1]^a [\text{ox}_2]^c [\text{H}^+]^y}{[\text{red}_1]^b [\text{red}_2]^d} \right) \right\} \quad (6.13)$$

3º) Região após o P.E. que corresponde à adição de um excesso de volume de titulante, ou seja, adição de $V_{\text{titulante}} > V_{\text{P.E.}}$

Após o P.E., tem-se excesso de titulante e a equação de Nernst é empregada para o par redox ox_2/red_2 do titulante (equação (6.12)).

Considerando como exemplo a titulação de 50,00 mL de FeSO_4 0,2500 mol L^{-1} com solução de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,1000 mol L^{-1} em condições ácidas nas quais $[\text{H}^+] = 1,00 \text{ mol L}^{-1}$.

Reação na titulação: $6 \text{Fe}^{2+} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+ \rightarrow 6 \text{Fe}^{3+} + 2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$

Semi-reação 1: $\text{Fe}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ $E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,771 \text{ V}$

Semi-reação 2: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+ + 6 e^- \rightarrow 2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$

$E^\circ_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} = 1,33 \text{ V}$

O volume do ponto estequiométrico é determinado do seguinte modo:

Cálculo do $V_{\text{P.E.}}$: $(50,00 \times 0,2500) / 6 \times 0,1000 \therefore V_{\text{P.E.}} = 20,83 \text{ mL}$

Pela estequiometria da reação obtêm-se as seguintes relações:

$$6 \text{ n}^\circ \text{ mols } \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} = \text{ n}^\circ \text{ mols de } \text{Fe}^{2+}$$

$$3 \text{ n}^\circ \text{ mols } \text{Cr}^{3+} = \text{ n}^\circ \text{ mols de } \text{Fe}^{3+}$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = 6 [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = 3 [\text{Cr}^{3+}]$$

Durante a titulação, três distintas regiões devem ser consideradas: antes do P.E., no P.E. e após o P.E.

a) Antes de iniciar-se a titulação, ou seja, $V_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} = 0,00 \text{ mL}$. Do mesmo modo que o exemplo anterior devido ao oxigênio dissolvido, íons Fe^{2+} são oxidados a Fe^{3+} . Nesse ponto da titulação o potencial só pode ser medido.

- b) Adição de 1,00 mL de solução de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{=}$ (antes do P.E.): tem-se excesso de FeSO_4 e considera-se apenas o sistema redox $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. Portanto:



$$E = E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + 0,0592 \left\{ \log \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right) \right\}$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{(50,00 \times 0,2500 - 1,00 \times 0,1000 \times 6)}{50,00 + 1,00} \Rightarrow [\text{Fe}^{2+}] = 2,33 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{6 \times 0,1000 \times 1,00}{50,00 + 1,00} \Rightarrow [\text{Fe}^{3+}] = 1,18 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

Substituindo os valores na equação de Nernst, obtém-se: $E = 0,695 \text{ V}$

- c) Adição de 20,83 mL de solução de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{=}$ (P.E.): Consideram-se os dois pares redox $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{=}/\text{Cr}^{3+}$.

$$E_{\text{eq}} = E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + 0,0592 \left\{ \log \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right) \right\}$$

$$E_{\text{eq}} = E^\circ_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{=}/\text{Cr}^{3+}} + \frac{0,0592}{6} \left\{ \log \left(\frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{=}] [\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2} \right) \right\}$$

Resolvendo essas equações e considerando que:

$[\text{Fe}^{2+}] = 6[\text{Cr}_2\text{O}_7^{=}]$ e $[\text{Fe}^{3+}] = 3[\text{Cr}^{3+}]$ encontra-se a relação:

$$E_{\text{eq}} = \frac{E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + 6 E^\circ_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{=}/\text{Cr}^{3+}}}{7} + \frac{0,0592}{7} \left\{ \log \left(\frac{[\text{H}^+]^{14}}{2[\text{Cr}^{3+}]} \right) \right\}$$

$$[\text{Cr}^{3+}] = 2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{=}] = \frac{2 \times 20,83 \times 0,1000}{50,00 + 20,83} \Rightarrow [\text{Cr}^{3+}] = 5,88 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

Portanto: $E_{\text{eq}} = 1,26 \text{ V}$

- d) Adição de 25,00 mL de solução de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{=}$ (após o P.E.): tem-se excesso de solução titulante e considera-se apenas o par redox $\text{Cr}_2\text{O}_7^{=}/\text{Cr}^{3+}$.

$$E = E^\circ_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{=}/\text{Cr}^{3+}} + \frac{0,0592}{6} \left\{ \log \left(\frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{=}] [\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2} \right) \right\}$$

$$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{=}] = \frac{(25,00 \times 0,1000) - (20,83 \times 0,1000)}{50,00 + 25,00} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow [\text{Cr}_2\text{O}_7^{=}] = 5,56 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

Na titulação de íons Fe^{2+} com íons $\text{Cr}_2\text{O}_7^{=}$, o potencial independe do pH até antes do P.E. Entretanto, passa a depender desse parâmetro, a partir do ponto estequiométrico da titulação.

Mas: n° mmols de $\text{Cr}^{3+} = 2 n^{\circ}$ mmols de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (até o P.E.) $\Rightarrow$

$$[\text{Cr}^{3+}] = \frac{2 \times 20,83 \times 0,1000}{50,00 + 25,00} \Rightarrow [\text{Cr}^{3+}] = 5,55 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

$$E = 1,33 + \frac{0,0592}{6} \log \frac{5,56 \times 10^{-3} (1,00)^{14}}{(5,55 \times 10^{-2})^2} \Rightarrow E = 1,32 \text{ V}$$

Substituindo os valores na equação de Nernst, obtém-se: $E = 1,32 \text{ V}$.

A Tabela 6.3 ilustra a variação de potencial elétrico durante a titulação exemplificada.

Tabela 6.3

Variação de potencial elétrico durante a titulação 50,00 mL de FeSO_4 0,2500 mol L ⁻¹ com solução de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,1000 mol L ⁻¹ em condições ácidas nas quais $[\text{H}^+] = 1,00 \text{ mol L}^{-1}$			
Volume de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (mL)	E (V)	Volume de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (mL)	E (V)
0,00	-	19,50	0,84
1,00	0,70	20,83	1,26
5,00	0,74	22,00	1,31
10,00	0,77	25,00	1,32
15,00	0,80	35,00	1,33

Numa curva de titulação redox, o potencial elétrico em qualquer ponto da titulação independe dos efeitos de diluição, dependendo apenas da relação entre as concentrações das espécies participantes da reação.

6. Detecção do Ponto Final

A detecção do ponto final em volumetria de oxidação-redução pode ser efetuada por diferentes modos: a) visualmente, sem o uso de indicador; b) visualmente, com o uso de indicador; c) por métodos instrumentais.

6.1 Visualmente sem o uso de indicador

Na titulação, usando-se permanganato de potássio, o próprio titulante pode atuar como indicador através de uma visível mudança de coloração no ponto final. Na análise de H_2O_2 com KMnO_4 em meio ácido, o ponto final é visualizado pela mudança de coloração da solução inicialmente incolor, para a cor levemente rosa, indicando um pequeno excesso dos íons MnO_4^- . Na permanganimetria, o P.F. não coincide exatamente com o P.E., mas o erro de titulação é insignificante e pode ser corrigido realizando-se o teste em branco. Em soluções muito diluídas de KMnO_4 , a visualização do ponto final pode ser dificultada. Nesses casos, pode ser utilizado um indicador, por exemplo, a ferroína.

6.2 Visualmente com o uso de indicador

Dois tipos de indicadores podem ser empregados: 1) indicador verdadeiro: 2) indicador específico.

1) Indicador verdadeiro

Os indicadores que também são sistemas redox são denominados indicadores verdadeiros e cuja reação é genericamente representada a seguir:



O indicador na forma oxidada (Ind_{ox}) possui uma cor diferente da cor apresentada pelo indicador na forma reduzida (Ind_{red}) e, assim, muda de cor quando passa do estado oxidado para o reduzido, ou vice-versa. Aplicando-se a equação de Nernst, tem-se que:

$$E = E^\circ + \frac{0,0592}{n} \left\{ \log \left(\frac{[\text{Ind}_{\text{ox}}]}{[\text{Ind}_{\text{red}}]} \right) \right\} \quad (6.14)$$

Para uma melhor visualização do P.F. é conveniente que sejam observadas as seguintes relações entre as concentrações do indicador nas formas oxidadas e reduzidas:

$$[\text{Ind}_{\text{ox}}] = 10 [\text{Ind}_{\text{red}}] \quad (6.15)$$

$$[\text{Ind}_{\text{red}}] = 10 [\text{Ind}_{\text{ox}}] \quad (6.16)$$

a) Substituindo a equação (6.15) na equação (6.14):

$$E = E^\circ + \frac{0,0592}{n} \quad (6.17)$$

b) Considerando a equação (6.16) e substituindo-a na equação (6.14):

$$E = E^\circ - \frac{0,0592}{n} \quad (6.18)$$

Comparando-se as equações (6.17) e (6.18):

$$E = E^\circ \pm \frac{0,059}{n} \quad (6.19)$$

Essa equação estabelece a região de potencial na qual ocorre a transição de cor do indicador, conhecida como zona de transição (Z.T.).

O indicador ideal é aquele cujo potencial de redução é intermediário entre o potencial de redução do analito e o do titulante. O comportamento dos indicadores verdadeiros depende apenas da mudança do potencial do sistema e não da mudança de concentração das espécies reagentes. São muito usados: a difenilamina, azul de metileno, complexos de Fe(II) com ortofenantrolina entre outros.

Um dos métodos de determinação de cloro residual em águas consiste na titulação com tiosulfato de sódio através da iodometria usando-se o amido como indicador, um indicador específico.

2) Indicador específico

Um indicador específico não sofre reações de oxidação-redução, mas reações específicas, em geral reação de formação de complexos. Por exemplo, o amido é um indicador específico para o par redox I_2/I^- pois forma um complexo colorido com os íons I_3^- e, portanto, atua como indicador em sistemas nos quais iodo é produzido ou consumido.

6.3 Métodos Instrumentais

Um método instrumental muito empregado é o método potenciométrico que depende da medida da força eletromotriz entre o eletrodo de referência e o eletrodo indicador durante a titulação. Os métodos instrumentais são indicados quando: a) não se dispõe de um indicador apropriado; b) as soluções são muito diluídas; c) as soluções são coloridas; d) se deseja maior exatidão.

Íon MnO_4^-



Uma importante aplicação da titulação de oxidação-redução é a determinação de ferro em minérios por permanganimetria ou por dicromatometria.

7. Métodos Volumétricos de Oxidação-Redução

7.1 Métodos Permanganométricos

O método permanganométrico ou *permanganometria* emprega como titulante, soluções padrões de $KMnO_4$. Constitui-se no mais importante método volumétrico de oxidação-redução, apresentando um amplo campo de aplicação. Essa substância e suas soluções apresentam as seguintes características:

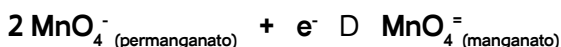
- 1) $KMnO_4$ é um forte agente oxidante;
- 2) $KMnO_4$ não é padrão primário sendo de difícil obtenção no estado puro, pois contém como impureza MnO_2 que catalisa a decomposição do reagente;
- 3) As soluções apresentam estabilidade limitada, pois o ânion MnO_4^- na presença de substâncias redutoras tende a oxidar a água (a água destilada contém traços de matéria orgânica redutora):



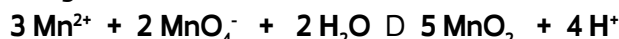
- 4) A decomposição da solução é catalisada por luz, calor, ácidos, bases, Mn^{2+} e MnO_2 .
- 5) $KMnO_4$ atua como oxidante forte em vários meios: meio ácido, alcalino, neutro, entre outros.
- a) Em meio ácido: esse é o meio mais empregado na permanganimetria. Nesse meio o íon MnO_4^- é reduzido ao íon Mn^{2+} :



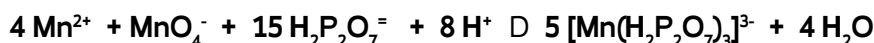
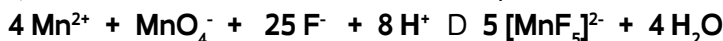
- b) Em meio alcalino: efetuar a titulação em meio alcalino é muito útil quando o meio ácido não pode ser empregado. Em condições alcalinas, o íon permanganato passa ao íon manganato:

Íon $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

- c) Em meio neutro: a reação ocorre na presença de íons Mn^{2+} , formando-se dióxido de manganês:



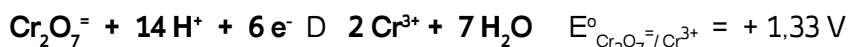
- d) Na presença de fluoreto ou pirofosfato: as reações também ocorrem na presença de íons Mn^{2+} , formando-se íons complexos:



7.2 Métodos Dicromatométricos

O método volumétrico que usa soluções padrões de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, um forte agente oxidante, é conhecido como **dicromatometria**. Essa substância e suas soluções apresentam as seguintes características:

- 1) O reagente $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ é um padrão primário, o que representa uma vantagem em relação aos métodos permanganométricos;
- 2) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ é um forte agente oxidante, porém não tanto quanto o KMnO_4 , e, portanto, a dicromatometria apresenta uma aplicação mais limitada que a permanganometria;
- 3) As soluções de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ são muito estáveis;
- 4) O reagente não sofre decomposição na presença de HCl , H_2SO_4 , HClO_4 , o que não ocorre com o KMnO_4 ;
- 5) Atua como oxidante apenas em meio ácido, enquanto que o KMnO_4 em vários meios:



Durante a titulação, o íon dicromato no qual o cromo encontra-se no estado de oxidação (VI), é reduzido ao íon crômico (III).

O método é aplicado, sobretudo, na determinação de íons Fe^{2+} , podendo também ser utilizado na determinação de cloratos, nitratos, permanganatos e peróxidos orgânicos.

7.3 Métodos Iodométricos e Iodimétricos

Os métodos de titulação podem ser de dois tipos: métodos iodimétricos ou iodimetria (métodos diretos) e métodos iodométricos ou iodometria (métodos indiretos), ambos baseados na reação: $\text{I}_2 + 2 e^- \rightarrow 2 \text{I}^-$
 $E^\circ_1 = 0,5355 \text{ V}$

Cromo no estado de oxidação (VI) é carcinogênico e, portanto, resíduos contendo o metal nesse estado não devem ser descartados diretamente no esgoto. Um procedimento experimental muito usado consiste na redução de Cr(VI) a Cr(III) com metabissulfito de sódio, e posterior precipitação com Mg(OH)_2 para obtenção de Cr(OH)_3 .

Quando um analito redutor é titulado com solução de iodo, o método é conhecido como iodimetria. Por sua vez, o termo iodimétrico refere-se ao método de titulação no qual iodo é produzido quando se adiciona excesso de íons iodeto a um analito oxidante.

7.3.1 Métodos Iodimétricos

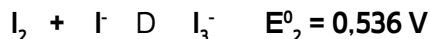
Os métodos iodimétricos são métodos de titulação direta que empregam soluções padrões de iodo na análise de substâncias fortemente redutoras. A amostra é titulada diretamente com a solução padrão de I_2 . O método é bastante empregado, por exemplo, na determinação de estanho em ligas:



7.3.2 Métodos Iodométricos

Nesses métodos de titulação indireta, a solução contendo o analito é tratada com excesso de iodeto de potássio, cuja reação nesse meio caracteriza-se pela liberação de I_2 , o qual é titulado com solução padrão de tiosulfato de sódio ($Na_2S_2O_3$) ou trióxido de arsênio (As_2O_3).

A análise é realizada na presença de I^- originado na dissociação de KI, sendo I_3^- a espécie predominante, formada a partir da reação:



Portanto, as titulações envolvem o sistema I_2/I^- formando-se o íon triiodeto I_3^- .

Analisando os potenciais E^0_1 e E^0_2 , observa-se que possuem valores muito próximos, significando que o potencial do sistema I_2/I^- é pouco afetado pela presença do íon I_3^- .

Enquanto que na iodimetria os analitos redutores são titulados com solução padrão de iodo, na iodometria o iodo é titulado com solução do redutor $Na_2S_2O_3$.

A adição de KI tem a finalidade de diminuir a pressão de vapor de I_2 e assegurar uma concentração de iodo adequada à análise.

A quantidade de iodeto adicionada não precisa ser medida com exatidão, bastando apenas estar presente em excesso. Considerando o cobre como analito, ocorrem as seguintes reações:



O método é também empregado na análise de água oxigenada em meio ácido: $H_2O_2 + 2I^- + 2H^+ \rightarrow I_2 + 2H_2O$

A iodometria apresenta as seguintes características:

- 1) O iodo é um oxidante moderado e oxida apenas substâncias fortemente redutoras;
- 2) O iodo possui elevada pressão de vapor;
- 3) O íon iodeto é um redutor fraco sendo oxidado somente por oxidantes fortes;
- 4) O potencial do sistema I_2/I^- independe do pH, ou seja, não é alterado pela presença de íons H^+ ;
- 5) As soluções de iodo são muito instáveis devido à volatilização do I_2 que possui elevada pressão de vapor.

Íon $S_2O_3^{2-}$ =

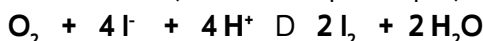


7.3.3 Fontes de erro na Iodimetria e Iodometria

Esses métodos estão sujeitos às seguintes fontes de erro: 1) Volatilização do iodo; 2) Oxidação de iodeto pelo ar; 3) Hidrólise do iodo.

1) Volatilização do iodo: Em consequência da elevada pressão de vapor, o iodo possui grande tendência a volatilizar e, conseqüentemente, suas soluções são instáveis. Essa fonte de erro é contornada minimizando-se a volatilização por adição de iodeto de potássio em excesso para que se forme o íon triiodeto que possui menor pressão de vapor que o iodo. Entretanto, mesmo em excesso desse sal há perda de iodo em um tempo relativamente curto. A fim de reduzir essa perda, a titulação deve ser realizada o mais rápido possível, e a solução deve conter 4% de KI à temperatura ambiente.

2) Oxidação de iodeto pelo Ar: Na presença de ar atmosférico, as soluções contendo iodeto sofrem alteração descrita pela equação a seguir:



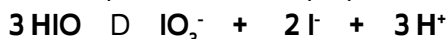
Desse modo, se possível, o ar deve ser removido do sistema analisado. Em meio neutro essa reação é lenta, porém, na presença de íons H^+ , a oxidação é rápida. A luz catalisa essa reação, e, portanto, as soluções devem ser armazenadas em frascos escuros e as titulações não devem ser efetuadas sob luz solar direta.

3) Hidrólise do iodo: Em solução aquosa, o iodo tende a hidrolisar-se:



A hidrólise é acelerada quando o pH é maior que 7.

Uma vez formado, o ácido hipoiódoso se desproporciona imediatamente:



Essas duas reações acarretam sérios erros, pois os íons iodato IO_3^- e o hipoiódito IO^- reagem com o analito, verificando-se um exagerado consumo da solução padrão de I_2 . Além disso, o ácido hipoiódoso pode oxidar o íon tiosulfato $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ a sulfato SO_4^{2-} . Portanto, o pH não deve ultrapassar o valor 9 e, em certos casos, não deve ser superior a 7.



O íon triiodeto I_3^- possui uma estrutura linear que se ajusta perfeitamente no interior da forma helicoidal da

molécula de amido formando-se um complexo reversível e pode ser usado como um indicador sensível à presença de traços de iodo em solução.

Atividades de avaliação

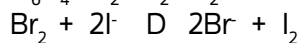
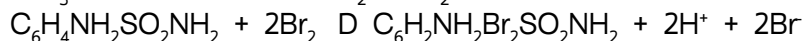
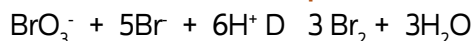


1. Balanceie as seguintes equações químicas:

a) $\text{TeO}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{TeO}_4 + \text{Cr}^{3+}$ (meio ácido); b) $\text{HNO}_2 + \text{SbO}^+ \rightarrow \text{NO} + \text{Sb}_2\text{O}_5$ (meio alcalino)

2. Quantos milimols de soluto estão contidos em: a) 2,00 L de KMnO_4 0,00276 mol L^{-1} ?; b) 5,00 L de solução que contém 6,75 ppm de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$? Ambas as soluções encontram-se em meio ácido. **Respostas:** a) 5,52; b) 0,12.

3. Uma solução de KMnO_4 é padronizada em meio ácido com 0,2112g de As_2O_3 puro e seco. Se na titulação são consumidos 36,42 mL, qual a concentração da solução padronizada? **Resposta:** 0,02345 mol L^{-1} .
4. 0,2000 g de pirolusita é analisada do seguinte modo: adiciona-se à amostra dissolvida, 50,00 mL de solução de sulfato ferroso amoniacal 0,1000 mol L^{-1} para reduzir MnO_2 a Mn^{2+} . O excesso de Fe^{2+} é titulado com KMnO_4 0,0200 mol L^{-1} sendo gastos 15,00 mL. Calcule a % de Mn sob a forma de Mn_3O_4 . **Resposta:** 66,75%.
5. Uma amostra de calcário pesando 0,5180 g é dissolvida e tratada com $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$. O precipitado obtido é filtrado, lavado e dissolvido. A solução resultante é titulada com 40,20 mL de KMnO_4 0,0500 mol L^{-1} em meio sulfúrico. Qual a % de CaO na amostra? **Resposta:** 54,32%.
6. Calcule a concentração em g L^{-1} , mol L^{-1} e em volumes de uma solução de H_2O_2 , sabendo que 50,00 mL da solução foram diluídos a 500,00 mL. A titulação de 50,00 mL da solução diluída requerem 45,40 mL de solução de KMnO_4 0,0241 mol L^{-1} em meio sulfúrico para completa oxidação. **Resposta:** 6 volumes.
7. Na padronização de uma solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, dissolveu-se 0,1518 g de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ em HCl diluído. Um excesso de KI foi adicionado e o I_2 liberado foi titulado com 46,13 mL de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Determine a concentração da solução. **Resposta:** 0,06712 mol L^{-1} .
8. Dissolve-se em HNO_3 quente, 0,1105 g de cobre puro, adicionando-se KI em excesso. O iodo liberado requer 39,42 mL de solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ para completa redução. Uma amostra de uma liga pesando 0,2129 g é tratada do mesmo modo, e titulada com 28,42 mL da solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Calcule a % de cobre na liga. **Resposta:** 37,44%.
9. Ácido ascórbico pode ser determinado por oxidação com uma solução padrão de I_2 . A 200,00 mL de um suco cítrico, adiciona-se ácido e 10,00 mL de solução de I_2 0,0500 mol L^{-1} em excesso, sendo o excesso titulado com 38,62 mL de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,0120 mol L^{-1} . Determine mg de ácido ascórbico por mL de suco. **Resposta:** 0,2041mg mL^{-1} .
10. 0,2891 g de um antibiótico em pó ($\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{SO}_2\text{NH}_2$) é dissolvido em HCl e a solução é diluída a 100,00 mL. Uma alíquota de 20,00 mL é tratada com 25,00 mL de KBrO_3 0,01767 mol L^{-1} . Adiciona-se excesso de KBr e, após 10 minutos de reação, adiciona-se excesso de KI. I_2 liberado é titulado com 12,92 mL de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1215 mol L^{-1} . Determine a % de sulfanilida nessa amostra. **Resposta:** 80,46%.



11. Dissolve-se 0,2801 g de uma liga de Cr, oxidando-a a Cr(IV). A solução é acidificada formando-se $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Adiciona-se 75,00 mL de FeSO_4 0,1010 mol L^{-1} e o excesso de Fe(II) é titulado com 16,85 mL de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,02507 mol L^{-1} . Qual a % de Cr na liga? **Resposta:** 31,19%.
12. 1,6800 g de um minério contendo ferro é dissolvido em ácido e todo ferro é reduzido a Fe(II) e titulado com 35,60 mL de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,0150 mol L^{-1} . Expresse o teor de ferro no minério em termos de % de Fe_2O_3 . **Resposta:** 15,23%.
13. Ao analisar-se 0,1000 g de um óxido puro de ferro de composição desconhecida, todo ferro é dissolvido, reduzido a Fe(II) e titulado com 13,05 mL de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,01655 mol L^{-1} . Qual a fórmula do óxido: FeO , Fe_2O_3 ou Fe_3O_4 ? **Resposta:** Fe_3O_4 .
14. Uma amostra de alvejante em pó pesando 2,5008 g é tratada com ácido e diluído a 500,00 mL. Retira-se uma alíquota de 25,00 mL, trata-se com excesso de KI e titula-se com 13,40 mL de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,2011 mol L^{-1} . qual a % de Cl_2 útil sob a forma de $\text{Ca}(\text{OCl})_2$? **Resposta:** 77,04%.
15. Calcule o potencial de eletrodo no P.E. do sistema: $2\text{Ti}^{2+} + \text{Sn}^{4+} \rightleftharpoons 2\text{Ti}^{3+} + \text{Sn}^{2+}$. Considere que:
- $$\text{Ti}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Ti}^{2+} \quad E^\circ = -0,369 \text{ V}$$
- $$\text{Sn}^{4+} + e^- \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+} \quad E^\circ = +0,154 \text{ V}$$
- Resposta:** -0,020 V.
16. Para a titulação de 50,00mL de solução de V^{2+} 0,1000 mol L^{-1} com Sn^{4+} 0,0500 mol L^{-1} , calcule os potenciais de eletrodo após adição de: a) 10,00 mL; b) 49,90 mL; c) 50,00 mL; d) 60,00 mL.
- $$\text{V}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{V}^{2+} \quad E^\circ = -0,256 \text{ V}$$
- $$\text{Sn}^{4+} + e^- \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+} \quad E^\circ = +0,154 \text{ V}$$
- Resposta:** a)-0,292V; b)-0,096V; c)0,017V; d)0,113V.
17. 50,00mL de solução de U^{4+} 0,0250 mol L^{-1} são titulados com solução de Ce^{4+} 0,1000 mol L^{-1} . Supondo que a titulação é feita em H_2SO_4 1,0 mol L^{-1} , calcule os potenciais de eletrodo ao adicionar-se os seguintes volumes de titulante: 5,00 mL; 25,00 mL; 25,10 mL.
- $$\text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Ce}^{4+} \rightleftharpoons \text{UO}_2^{2+} + 2\text{Ce}^{3+} + 4\text{H}^+$$
- $$\text{Ce}^{4+} + e^- \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+} \quad E^\circ = +1,44 \text{ V}$$
- $$\text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} \quad E^\circ = +0,334 \text{ V}$$
- Resposta:** 0,316 V; 0,703 V; 1,30 V.

7

Capítulo

Volumetria de Formação de Compostos de Coordenação

Objetivos

- Entender os princípios de formação de compostos de coordenação e a sua importância analítica.
- Averiguar o comportamento do EDTA como titulante.
- Avaliar o efeito do pH sobre o equilíbrio do EDTA.
- Absorver o comportamento dos indicadores metalocrômicos.

Na volumetria de formação de complexos durante a titulação, um íon metálico reage com um ligante apropriado para formar um composto de coordenação.

1. Fundamentos Teóricos

Complexo ou composto de coordenação é um composto contendo um átomo ou um íon central, em geral, metálico, ligado a um grupo de íons ou moléculas neutras através de ligações coordenadas. É um composto formado entre um ácido de Lewis (íon metálico central que é um aceptor de pares eletrônicos) e uma base de Lewis (ligante, um doador de pares eletrônicos). Os íons ou moléculas neutras ligados ao átomo ou ao íon central são chamados *ligantes*, ou seja, são os grupos que formam ligação covalente coordenada com um cátion através da doação de par eletrônico. Muitos íons metálicos reagem com espécies doadoras de par eletrônico formando compostos de coordenação.

O número de coordenação é dado pelo número de átomos ou moléculas diretamente ligados ao átomo ou íon central. Corresponde ao nº de ligações covalentes que o cátion tende a formar com as espécies ligantes doadoras. O composto de coordenação pode ter carga positiva, negativa, ou nula. Por exemplo, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{FeF}_6]^{3-}$ e $[\text{Cu}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2]$.

Quelatos ou ligantes multidentados são agentes complexonantes contendo dois ou mais grupos capazes de coordenar-se ao metal em mais de uma posição. Um ligante que possui apenas um grupo doador é denominado monodentado. A glicina ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) é um exemplo de ligante bidentado que forma um complexo com íons Cu^{2+} mostrado na Figura 7.1.

As limitações da volumetria de formação de complexos foram superadas em meados do século XX, a partir da utilização do ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) como titulante, um forte agente ligante, que forma complexos com muitos íons metálicos.

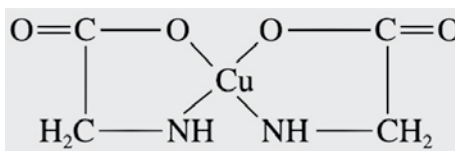
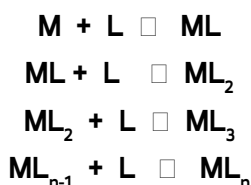


Figura 7.1 - Estrutura do Complexo $[\text{Cu} (\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_2]$

As reações de complexação entre um metal M e um ligante L são exemplificadas a seguir. As reações ocorrem em etapas:



O equilíbrio de formação de complexos pode ser descrito pelas constantes de formação $K_1, K_2, K_3, \dots, K_n$ (ou constantes de estabilidades):

$$K_1 = \frac{[\text{ML}]}{[\text{M}][\text{L}]} ; K_2 = \frac{[\text{ML}_2]}{[\text{ML}][\text{L}]} ; K_3 = \frac{[\text{ML}_3]}{[\text{ML}_2][\text{L}]} ; K_n = \frac{[\text{ML}_n]}{[\text{ML}_{n-1}][\text{L}]}$$

As expressões das constantes de instabilidades ou constantes de dissociação são dadas pelo inverso das constantes de estabilidade.

A seletividade de um ligante por um dado íon metálico está relacionada à estabilidade do complexo formado. Quanto mais elevada for a constante de estabilidade do complexo, mais seletivo é o ligante.

2. Fatores que Afetam a Estabilidade dos Complexos

Embora muitos complexos sejam bastante estáveis, existem certos fatores que afetam a estabilidade.

1) Natureza do íon metálico: o tipo de ligação entre o ligante e o íon metálico é influenciada pela natureza do metal: quanto maior o caráter eletrostático da ligação, mais estável é o complexo. Assim, íons metálicos pequenos, mas com cargas mais elevadas formam complexos mais fortes.

2) Natureza do ligante: ligantes quelatados conferem uma estabilidade maior aos complexos.

A palavra quelato deriva-se da palavra grega *chele* e significa grande garra.

- 3) **Basicidade do ligante:** a estabilidade de complexos pode ser relacionada à capacidade do ligante em doar pares eletrônicos.
- 4) **Tamanho do anel do quelato:** quanto maior o tamanho do anel, maior estabilidade é conferida ao complexo.
- 5) **Número de anéis ligados ao metal:** quando o número de anéis formados entre o ligante e o íon metálico é grande, maior é a estabilidade do complexo.
- 6) **Efeitos de ressonância:** os efeitos de conjugação concedem estabilidade ao complexo.
- 7) **Efeitos estéricos:** estão associados ao tamanho dos ligantes, ao arranjo espacial bem como às distâncias entre os sítios de coordenação.

3. Importância Analítica dos Complexos

As reações de formação de complexos são muito empregadas em Química Analítica. Muitos complexos são coloridos ou absorvem radiação ultravioleta, sendo empregados em determinações espectrofotométricas. Alguns complexos pouco solúveis são utilizados em análise gravimétrica.

Os reagentes que formam complexos têm largo emprego em análise química, sendo úteis: na titulação de cátions, em determinações espectrofotométricas, na análise gravimétrica, em extração por solvente de íons metálicos, na dissolução de precipitados insolúveis, no controle da solubilidade. Muitos complexos são empregados em reações de identificação através da cor, em separações analíticas que se baseiam na fraca dissociação dos complexos e em análises quantitativas na determinação da composição.

Os reagentes mais vantajosos para fins analíticos são compostos orgânicos que contêm vários grupos doadores de elétrons e que formam ligações covalentes estáveis com íons metálicos.

Os métodos de titulação complexométrica muito utilizados na determinação de cátions metálicos usam como titulante agentes complexonantes que formam compostos complexos com o íon metálico analisado.

Agentes complexonantes simples como a H_2O e NH_3 não são adequados, pois não conferem um ponto final nítido, em virtude das constantes das várias fases de formação serem muito próximas entre si, além de não possuírem valores muito elevados, conduzindo a erros de titulação. Os complexonantes mais usados são compostos orgânicos dotados de vários grupos doadores de elétrons capazes de formar ligações covalentes, o que resulta em complexos estáveis e de composição química bem definida. Muito utilizadas são as aminas terciárias contendo grupos carboxílicos que formam quelatos estáveis com inúmeros íons metálicos.

Os conceitos básicos sobre a estrutura de compostos de coordenação foram propostos pelo químico suíço Alfred Werner (1866-1919). Werner recebeu o Prêmio Nobel em 1913 por seus trabalhos relativos aos compostos de coordenação.

Na análise qualitativa do alumínio, um agente complexonante muito utilizado é o sal de amônio do ácido aurtinrícarboxílico mais conhecido como aluminon ($C_{22}H_{23}N_3O_9$):



Por formar com o íon Ni^{2+} um complexo avermelhado muito estável, a dimetilglioxima (DMG) é muito usada na determinação desse íon metálico. O complexo níquel-dimetilglioxima é suficientemente insolúvel para ser usado em determinações gravimétricas. A Figura 7.2 a seguir ilustra a reação de formação desse complexo.

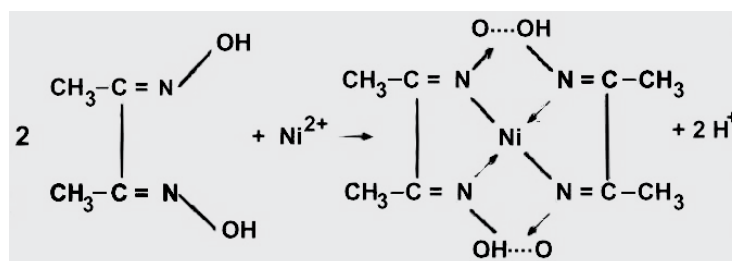


Figura 7.2 – Reação de formação do complexo níquel-DMG

Ligantes monodentados não são apropriados para a titulação de íons metálicos, pois não são muito efetivos na complexação, o que dificulta a visualização do ponto final.

O pH é um fator determinante na formação desses complexos e um controle desse parâmetro pode ser convenientemente empregado na titulação seletiva de uma solução contendo uma mistura de íons metálicos. Por exemplo, na determinação de Cd^{2+} numa solução contendo também Mg^{2+} , a titulação pode ser conduzida em pH próximo a 7,0 sem que os íons Mg^{2+} interfiram, pois seu complexo só se forma na região de pH alcalino.

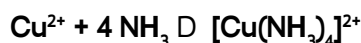
4. Titulações Complexométricas

Em titulações complexométricas, a solução contendo o íon metálico de interesse é titulada com uma solução do agente quelante até que os íons metálicos sejam completamente complexonados. O ponto final é normalmente detectado usando-se um indicador que forma um complexo colorido com o íon metálico analisado. Também são empregados métodos instrumentais para acompanhar as titulações complexométricas.

Quando as soluções analisadas são muito diluídas, uma dificuldade na aplicação das titulações complexométricas é encontrar um indicador apropriado para uma satisfatória detecção do ponto final. Outro obstáculo consiste no emprego de ligantes inorgânicos monodentados, pois muitas vezes são formados complexos de baixas constantes de estabilidade o que resulta numa difícil visualização do ponto final.

Os agentes titulantes multidentados oferecem algumas vantagens em relação aos ligantes monodentados, pois reagem mais completamente com o cátion do analito implicando num ponto final da titulação mais pronunciado. Além disso, geralmente reagem com os íons metálicos numa única etapa, contrariamente aos ligantes monodentados cujas reações de formação de complexos envolvem complexos intermediários.

Tomando como exemplo as reações de complexação entre os íons Cu^{2+} com a amônia (ligante monodentado) e com trietilenotetraamino (trien, um ligante tetradentado):



O complexo forma-se em quatro etapas distintas cujas constantes de formação são: $K_1=1,26 \times 10^4$; $K_2=3,16 \times 10^3$; $K_3=7,9 \times 10^2$; $K_4=1,26 \times 10^2$.

Apesar da reação global de formação ser rápida e quantitativa, o ponto estequiométrico não é nítido, em virtude das constantes parciais não serem elevadas, além de possuírem valores muito próximos entre si.

Na titulação de íons Cu^{2+} com o trien, a constante de formação é bastante elevada ($3,16 \times 10^{20}$), ou seja, o complexo é muito estável.



As reações com ligantes polidentados não apenas envolvem a formação de complexos mais estáveis, como também não são produzidos complexos intermediários, o que implica em pontos finais mais bem definidos.

A fim de que uma dada reação de formação de complexos seja empregada em técnicas volumétricas, os seguintes requisitos devem ser obedecidos:

- 1) A reação deve atingir rapidamente o equilíbrio após cada adição de titulante;
- 2) A reação deve ser quantitativa;
- 3) O ponto estequiométrico da titulação deve ser bem definido e detectado facilmente e com satisfatória exatidão;
- 4) Não devem ocorrer interferências, tais como formações graduais de vários complexos ao longo da titulação em concentrações que intervenham nos resultados da análise.

Ligantes contendo grupos amino e carboxílicos são muito efetivos na complexação, formando complexos mais estáveis.

5. EDTA (Ácido Etilenodiaminotetraacético) como Titulante

As aminas terciárias formam quelatos bastante estáveis com muitos íons metálicos, cuja estequiometria da reação de formação de complexos é 1:1.

O ácido etilenodiaminotetraacético ($C_{10}H_{16}N_2O_8$) é a amina terciária mais empregada em Química Analítica como agente titulante. Simplificadamente denominado EDTA, esse ácido apresenta grande habilidade em formar complexos com íons metálicos por ter seis sítios de ligação, dos quais, quatro são grupos carboxílicos e dois grupos amínicos, constituindo-se, portanto, num ligante hexadentado, e um excelente agente titulante. As estruturas do EDTA e de seu ânion ($C_{10}H_{12}N_2O_8^{4-}$) são apresentadas nas Figuras 7.3 e 7.4.

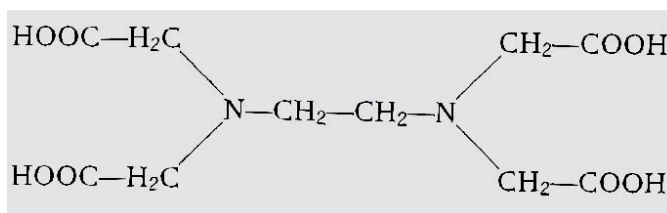


Figura 7.3 – Estrutura do ácido etilenodiaminotetraacético (EDTA)

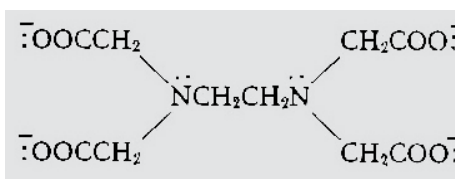
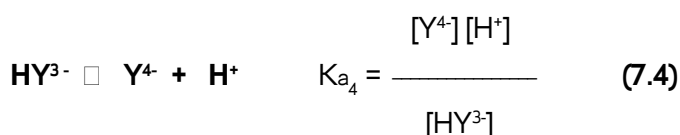
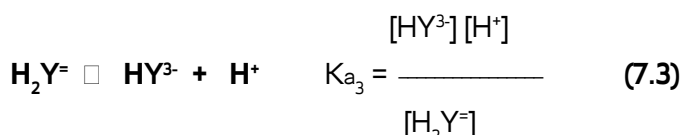
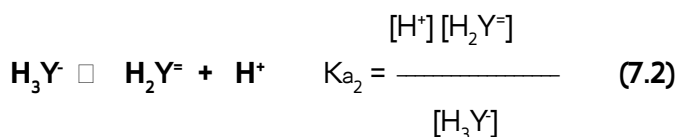
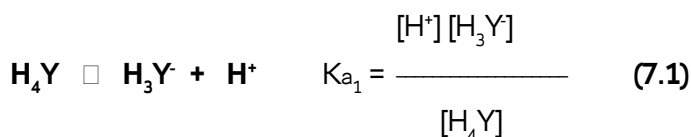


Figura 7.4 – Estrutura do ânion do ácido etilenodiaminotetraacético

Por simplicidade, o ânion do EDTA ($C_{10}H_{12}N_2O_8^{4-}$) é representado por Y^{4-} . Consequentemente, o EDTA é também simplificado representado por H_4Y . Essa simbologia, tanto para o ânion quanto para o EDTA, será adotada nas discussões a seguir.

O EDTA é um ácido tetraprótico, pois todos os quatro átomos de hidrogênio são ionizáveis. Em solução aquosa, o ácido dissocia-se produzindo quatro espécies aniônicas. Os equilíbrios de dissociação desses quatro átomos de hidrogênio envolvem quatro etapas:



Os valores dessas quatro constantes de dissociação são: $K_{a_1} = 1,0 \times 10^{-2}$, $K_{a_2} = 2,2 \times 10^{-3}$, $K_{a_3} = 6,9 \times 10^{-7}$ e $K_{a_4} = 5,5 \times 10^{-11}$. Esses valores comprovam que o EDTA é um ácido fraco.

Independentemente da carga, o EDTA forma complexos com a maioria dos íons metálicos numa relação estequiométrica de 1:1, ou seja, um mol de ligante reage com um mol do analito.

No complexo formado com o íon metálico Ca^{2+} , todas as seis posições de coordenação são utilizadas, como pode ser observado na Figura 7.5 a seguir, que apresenta a estrutura proposta para esse complexo.

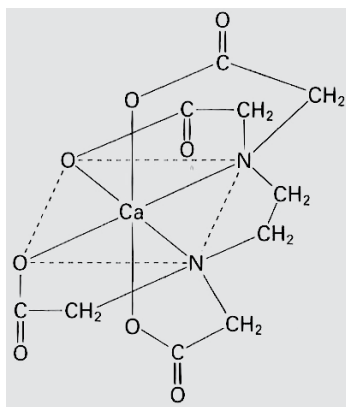


Figura 7.5 – Estrutura do complexo Ca – EDTA.

Fonte: BACCAN, N., ANDRADE, S. C., GODINHO, O. E. S. e BARONE, S. C. Química Analítica Quantitativa Elementar, Editora Edgar Blucher Ltda., 2001.

Quanto mais completa for a reação de formação do complexo entre o titulante e o titulado, menor é o erro nas titulações complexiométricas, pois o P.F. é mais nítido.

6. Efeito do pH Sobre o Equilíbrio do EDTA

Por ser o EDTA um ácido poliprótico, as formas nas quais pode existir em solução dependem do pH. Portanto, as quantidades relativas das espécies H_4Y , H_3Y^- , H_2Y^{2-} , HY^{3-} e Y^{4-} variam em função desse parâmetro. Os equilíbrios deslocam-se para a esquerda quando a concentração de H^+ aumenta, ou seja, quando o pH decresce. A variação da composição das soluções do EDTA em função do pH é ilustrada na Figura 7.6 a seguir.

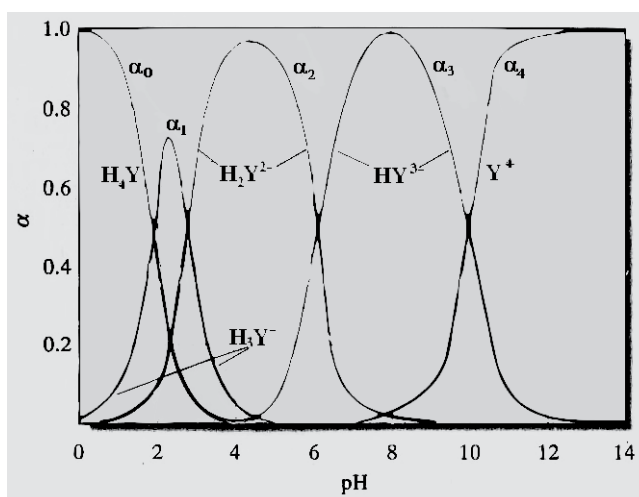


Figura 7.6 – Variação da composição de soluções do EDTA como função do pH

Fonte: SKOOG, D.A. WEST, D. M. & HOLLER, F.J. Analytical Chemistry. An Introduction. 5ª Ed., Saunders College Publishing, 1990.

O EDTA é usado como agente quelante para fins medicinais: combate à toxicidade de metais pesados, arteriosclerose, doenças degenerativas, artrite, lúpus, entre outros usos terapêuticos.

Observa-se que o EDTA, em sua forma eletricamente neutra (H_4Y), é a espécie predominante em meio extremamente ácido, enquanto H_3Y^- , em meio muito ácidos (acima de pH 2). A espécie H_2Y^{2-} prevalece na faixa de pH situada entre 3 a 6. Em valores neutros de pH, a principal espécie é HY^{3-} . Em meio muito alcalino (pH > 10), o constituinte em maior proporção é Y^{4-} .

Na dedução da equação que relaciona o pH com todas frações de EDTA, considera-se que:

- 1º) A concentração total de todas as formas de EDTA (C_{H_4Y}) é igual à concentração analítica C_a :

$$C_{H_4Y} = C_a = [H_4Y] + [H_3Y^-] + [H_2Y^{2-}] + [HY^{3-}] + [Y^{4-}] \quad (7.5)$$

- 2º) As frações das várias formas de EDTA ou seja, H_4Y , H_3Y^- , H_2Y^{2-} , HY^{3-} e Y^{4-} são expressas respectivamente por α_0 , α_1 , α_2 , α_3 , α_4 :

$$\alpha_0 = \text{fração de EDTA na forma } H_4Y \Rightarrow \alpha_0 = \frac{[H_4Y]}{C_{H_4Y}} \quad (7.6)$$

$$\alpha_1 = \text{fração de EDTA na forma } H_3Y^- \Rightarrow \alpha_1 = \frac{[H_3Y^-]}{C_{H_4Y}} \quad (7.7)$$

$$\alpha_2 = \text{fração de EDTA na forma } H_2Y^{2-} \Rightarrow \alpha_2 = \frac{[H_2Y^{2-}]}{C_{H_4Y}} \quad (7.8)$$

$$\alpha_3 = \text{fração de EDTA na forma } HY^{3-} \Rightarrow \alpha_3 = \frac{[HY^{3-}]}{C_{H_4Y}} \quad (7.9)$$

$$\alpha_4 = \text{fração de EDTA na forma } Y^{4-} \Rightarrow \alpha_4 = \frac{[Y^{4-}]}{C_{H_4Y}} \quad (7.10)$$

$$\text{A partir da equação (7.10), tem-se que: } \frac{C_{H_4Y}}{[Y^{4-}]} = \frac{1}{\alpha_4} \quad (7.11)$$

$$\text{A partir da equação (7.11) obtém-se: } [Y^{4-}] = \alpha_4 C_{H_4Y} \quad (7.12)$$

Considerando as expressões das constantes de dissociação dadas nas equações (7.1), (7.2), (7.3) e (7.4), obtém-se as seguintes relações:

$$[H_4Y] = \frac{[H^+][H_3Y^-]}{K_{a_1}} \quad (7.13) \Rightarrow \frac{[H^+]}{K_{a_1}} = \frac{[H_4Y]}{[H_3Y^-]} \quad (7.14)$$

$$[H_3Y^-] = \frac{[H^+][H_2Y^{2-}]}{K_{a_2}} \quad (7.15) \Rightarrow \frac{[H^+]}{K_{a_2}} = \frac{[H_3Y^-]}{[H_2Y^{2-}]} \quad (7.16)$$

$$[H_2Y^{2-}] = \frac{[H^+][HY^{3-}]}{K_{a_3}} \quad (7.17) \Rightarrow \frac{[H^+]}{K_{a_3}} = \frac{[H_2Y^{2-}]}{[HY^{3-}]} \quad (7.18)$$

$$[HY^{3-}] = \frac{[H^+][Y^{4-}]}{K_{a_4}} \quad (7.19) \Rightarrow \frac{[H^+]}{K_{a_4}} = \frac{[HY^{3-}]}{[Y^{4-}]} \quad (7.20)$$

Da equação (7.20), tem-se que:

$$[Y^{4-}] = \frac{[HY^{3-}]}{[H^+]} K_{a_4} \quad (7.21)$$

O EDTA é usado como aditivo de certos alimentos no controle da contaminação por metais pesados oriundos do solo, vegetais e equipamentos industriais.

Combinando-se as equações (7.16) e (7.18):

$$\frac{[H^+]}{K_{a_3}} = \frac{K_{a_2} [H_3Y]}{[H^+] [HY^{3-}]} \Rightarrow \frac{[H_3Y]}{[HY^{3-}]} = \frac{[H^+]^2}{K_{a_2} K_{a_3}} \quad (7.22)$$

Substituindo-se as equações (7.13), (7.15), (7.17) e (7.19) na equação (7.5):

$$C_{H_4Y} = \frac{[H^+] [H_3Y]}{K_{a_1}} + \frac{[H^+] [H_2Y^-]}{K_{a_2}} + \frac{[HY^{3-}] [H^+]}{K_{a_3}} + \frac{[Y^{4-}] [H^+]}{K_{a_4}} + [Y^{4-}] \quad (7.23)$$

Dividindo-se a equação (7.23) por $[Y^{4-}]$:

$$\frac{C_{H_4Y}}{[Y^{4-}]} = \frac{[H^+] [H_3Y]}{[Y^{4-}] K_{a_1}} + \frac{[H^+] [H_2Y^-]}{[Y^{4-}] K_{a_2}} + \frac{[HY^{3-}] [H^+]}{[Y^{4-}] K_{a_3}} + \frac{[Y^{4-}] [H^+]}{[Y^{4-}] K_{a_4}} + 1 \quad (7.24)$$

Substituindo-se as equações (7.16), (7.18) e (7.20) na equação (7.24):

$$\frac{C_{H_4Y}}{[Y^{4-}]} = \frac{[H^+] [H_3Y]}{[Y^{4-}] K_{a_1}} + \frac{[H^+]^2 [H_2Y^-]}{[Y^{4-}] K_{a_2}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a_3} K_{a_4}} + \frac{[H^+]}{K_{a_4}} + 1 \quad (7.25)$$

Substituindo-se a equação (7.21) na equação (7.25):

$$\frac{C_{H_4Y}}{[Y^{4-}]} = \frac{[H^+]^2 [H_3Y]}{[HY^{3-}] K_{a_1} K_{a_4}} + \frac{[H^+]^3}{K_{a_2} K_{a_3} K_{a_4}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a_3} K_{a_4}} + \frac{[H^+]}{K_{a_4}} + 1 \quad (7.26)$$

Substituindo-se a equação (7.22) na equação (7.26):

$$\frac{C_{H_4Y}}{[Y^{4-}]} = \frac{[H^+]^4}{K_{a_1} K_{a_2} K_{a_3} K_{a_4}} + \frac{[H^+]^3}{K_{a_2} K_{a_3} K_{a_4}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a_3} K_{a_4}} + \frac{[H^+]}{K_{a_4}} + 1 \quad (7.27)$$

Substituindo-se a equação (7.11) na (7.27):

$$\frac{1}{\alpha_4} = \frac{[H^+]^4}{K_{a_1} K_{a_2} K_{a_3} K_{a_4}} + \frac{[H^+]^3}{K_{a_2} K_{a_3} K_{a_4}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a_3} K_{a_4}} + \frac{[H^+]}{K_{a_4}} + 1 \quad (7.28)$$

Multiplicando a equação (7.28) por $(K_{a_1}K_{a_2}K_{a_3}K_{a_4})$:

$$\frac{K_{a_1}K_{a_2}K_{a_3}K_{a_4}}{\alpha_4} = [H^+]^4 + K_{a_1}[H^+]^3 + K_{a_1}K_{a_2}[H^+]^2 + K_{a_1}K_{a_2}K_{a_3}[H^+] + K_{a_1}K_{a_2}K_{a_3}K_{a_4} \quad (7.29)$$

$$\alpha_4 = \frac{K_{a_1}K_{a_2}K_{a_3}K_{a_4}}{[H^+]^4 + K_{a_1}[H^+]^3 + K_{a_1}K_{a_2}[H^+]^2 + K_{a_1}K_{a_2}K_{a_3}[H^+] + K_{a_1}K_{a_2}K_{a_3}K_{a_4}} \quad (7.30)$$

A equação (7.30) expressa o efeito da concentração de íons H^+ , e consequentemente do pH sobre o equilíbrio de dissociação do EDTA.

A Tabela 7.1 a seguir relaciona o valor da fração α_4 de EDTA presente sob a forma Y^{4-} em função do pH. Pode ser observado que o valor de α_4 cresce com o pH, o que significa que, em soluções muito alcalinas, o EDTA encontra-se predominantemente sob a forma de Y^{4-} e em meio extremamente ácido está presente como H_4Y , forma eletricamente neutra.

Tabela 7.1 – Valor da fração α_4 de EDTA presente como Y^{4-} em função do pH.

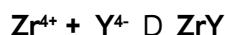
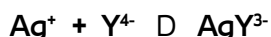
pH	α_4	pH	α_4
2.0	3.7×10^{-14}	7.0	4.8×10^{-4}
3.0	2.5×10^{-11}	8.0	5.4×10^{-3}
4.0	3.6×10^{-9}	9.0	5.2×10^{-2}
5.0	3.5×10^{-7}	10.0	3.5×10^{-1}
6.0	2.2×10^{-5}	11.0	8.5×10^{-1}
		12.0	9.8×10^{-1}

Fonte: SKOOG, D.A. WEST, D. M. & HOLLER, F.J. Analytical Chemistry, An Introduction. 5ª Ed., Saunders College Publishing, 1990.

O EDTA é bastante usado, tendo em vista certas características: é facilmente obtido como padrão primário, forma complexos de estequiometria 1:1 com metais e, em meio aquoso, os complexos são solúveis, estáveis e de elevadas constantes de formação.

7. Constante de Estabilidade Absoluta e Constante Condicional de Complexos

Ligantes polidentados formam, em geral, complexos de estequiometria 1:1 com os íons metálicos. O EDTA forma quelatos com a maioria dos cátions metálicos e os complexos são geralmente muito estáveis. Independentemente da carga do cátion, combina-se sempre na razão 1:1. Por exemplo, na formação dos seguintes complexos:



Genericamente, a reação de formação de complexos com EDTA é representada por: $M^{n+} + Y^{4-} \rightleftharpoons [MY]^{n-4}$

A constante de formação ou constante de estabilidade absoluta (K_{MY} ou K_f) para o complexo $[MY]^{n-4}$ é expressa por:

$$K_{MY} = K_f = \frac{[MY^{(n-4)}]}{[M^{n+}][Y^{4-}]} \quad (7.31)$$

Considerando que para a maioria dos complexos metal-EDTA os valores das constantes K_f são muito grandes, usa-se frequentemente o logaritmo decimal da constante, ou seja, $\log_{10} K_f$.

Os valores das constantes de formação de alguns complexos são apresentados na Tabela 7.2.

Tabela 7.2 – Constantes de Formação de Alguns Complexos

Cátion	K_{MY}	$\log K_{MY}$	Cátion	K_{MY}	$\log K_{MY}$
Ag^+	$2,1 \times 10^7$	7,32	Cu^{2+}	$6,3 \times 10^{18}$	18,80
Mg^{2+}	$4,9 \times 10^8$	8,69	Zn^{2+}	$3,2 \times 10^{16}$	16,50
Ca^{2+}	$5,0 \times 10^{10}$	10,70	Cd^{2+}	$2,9 \times 10^{16}$	16,46
Sr^{2+}	$4,3 \times 10^8$	8,63	Hg^{2+}	$6,3 \times 10^{21}$	21,80
Ba^{2+}	$5,8 \times 10^7$	7,76	Pb^{2+}	$1,1 \times 10^{18}$	18,04
Mn^{2+}	$6,2 \times 10^{13}$	13,79	Al^{3+}	$1,3 \times 10^{16}$	16,13
Fe^{2+}	$2,1 \times 10^{14}$	14,33	Fe^{3+}	$1,3 \times 10^{25}$	25,1
Co^{2+}	$2,0 \times 10^{16}$	16,31	V^{3+}	$7,9 \times 10^{25}$	25,9
Ni^{2+}	$4,2 \times 10^{18}$	18,62	Th^{4+}	$1,6 \times 10^{23}$	23,2

Fonte: SKOOG, D.A. WEST, D. M. & HOLLER, F.J. Analytical Chemistry. An Introduction. 5ª Ed., Saunders College Publishing, 1990.

Considerando que outras formas de EDTA estão presentes a um dado valor de pH, em vez da constante de estabilidade absoluta, usa-se a constante de estabilidade condicional K_f' descrita por:

$$K_f' = K_{MY} \alpha_4 \quad (7.32)$$

Considerando a equação (7.10) onde $\alpha_4 = [Y^{4-}] / C_{H_4Y}$, a substituição dessa equação na equação (7.32) origina a seguinte relação:

$$K_f' = \frac{K_{MY} [Y^{4-}]}{C_{H_4Y}} \quad (7.33)$$

A constante condicional K_f' demonstra a real tendência de ocorrência da formação do quelato. É importante salientar que essa constante varia com o pH, mas a constante K_f é independente. Os valores de α_4 e K_{MY} são tabelados e, desse modo, K_f' é facilmente obtido. Levando em conta que α_4 e K_f' são parâmetros diretamente proporcionais, e, que α_4 cresce com o pH, deduz-se que K_f' também cresce à medida que o pH se torna alcalino. Entretanto, a constante

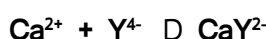
Considerando que o EDTA é pouco solúvel, usa-se experimentalmente o sal dissódico $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$ mais solúvel que a forma ácida do reagente.

K_{MY} permanece constante com a variação do pH. Em valores de pH superiores a 12, o EDTA encontra-se completamente dissociado e α_4 tende a 1,0, isto é, $\alpha_4 \simeq 1,0$ e, portanto, $\log \alpha_4$ tende a zero. Nessas condições, K_f' aproxima-se de K_{MY} .

8. Curvas de Titulação

O curso de uma titulação complexométrica é geralmente acompanhado através da curva de titulação, monitorando-se a função $pM = -\log [M]$ à medida que são adicionados sucessivos volumes do titulante. As curvas de titulação são obtidas traçando-se a função $pMetal$, isto é, $pM = -\log [M]$ na ordenada versus o volume do titulante (EDTA) na abscissa. Essas curvas são similares às curvas de titulação ácido-base, exceto por serem monitoradas as variações de pM em vez de pH.

Seja como exemplo a titulação de 50,00 mL de solução de Ca^{2+} 0,0100 mol L⁻¹ com EDTA 0,0100 mol L⁻¹ em solução tamponada a pH 10,0.



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

Consultando a Tabela 7.2, encontra-se o valor da constante de formação do complexo formado na titulação: $K_{CaY^{2-}} = 5,0 \times 10^{10}$ (independente do pH).

O volume do ponto estequiométrico é facilmente calculado:

$$V_{P.E.} = \frac{50,00 \times 0,0100}{0,0100} \Rightarrow V_{P.E.} = 50,00 \text{ mL}$$

Na equação (7.12), tem-se que $[Y^{4-}] = \alpha_4 C_{H_4Y}$ e, portanto:

$$K_{CaY^{2-}} = \frac{[CaY^{2-}]}{[Ca^{2+}]\alpha_4 C_{H_4Y}} \Rightarrow K_{CaY^{2-}}\alpha_4 = \frac{[CaY^{2-}]}{[Ca^{2+}]C_{H_4Y}}$$

Tendo em vista a equação (7.32), tem-se que a constante de formação do complexo CaY^{2-} é: $K_{CaY^{2-}}\alpha_4 = K_f'$ e desse modo $K_f' = 5,0 \times 10^{10} \times 0,35 \Rightarrow K_f' = 1,8 \times 10^{10}$

$$K_f' = \frac{[CaY^{2-}]}{[Ca^{2+}]C_{H_4Y}} = 1,8 \times 10^{10}$$

A curva de titulação é construída considerando-se as regiões antes do P.E., no P.E. e após o P.E.

Embora o EDTA possa ser obtido facilmente como padrão primário, é conveniente em análises que requeiram maior exatidão, padronizar sua solução com um padrão primário (em geral, Ca^{2+} e Zn^{2+}).

1º) Antes de iniciar-se a titulação, ou seja, o titulante não foi ainda adicionado ($V_{Y^{4-}} = 0,00$ mL)

$$[Ca^{2+}] = 0,0100 \text{ mol L}^{-1} \Rightarrow pCa = 2,00$$

2º) Região antes do P.E., ou seja, adição de um volume de EDTA compreendido no intervalo entre $0 < V_{Y^{4-}} < V_{P.E.}$

Nessa região da curva de titulação, o analito não reagiu completamente, e, portanto, tem-se excesso do analito (íons Ca^{2+}).

Exemplificando com a adição de $V_{Y^{4-}} = 10,00$ mL titulante:

$$[Ca^{2+}] = \frac{(50,00 \times 0,0100) - (10,00 \times 0,0100)}{50,00 + 10,00} \Rightarrow [Ca^{2+}] = 6,67 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{Portanto: } pCa = -\log(6,67 \times 10^{-3}) \Rightarrow pCa = 2,18$$

3º) No ponto estequiométrico (P.E.), ou seja, adição de um volume de EDTA igual a $V_{Y^{4-}} = V_{P.E.} = 50,00$ mL

Nesse ponto da titulação, considera-se o complexo CaY^{2-} completamente formado e nessa fase da titulação $[Y^{4-}] = [Ca^{2+}]$

$$[CaY^{2-}] = \frac{(50,00 \times 0,0100)}{50,00 + 50,00} = 5,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

No ponto estequiométrico, considera-se que a concentração de íons Ca^{2+} é aproximadamente igual ao somatório das concentrações de todas as formas de EDTA, isto é: $[Ca^{2+}] C_{H_4Y}$. Portanto, a constante condicional K_f' é dada pela expressão:

$$K_f' = \frac{[CaY^{2-}]}{[Ca^{2+}] C_{H_4Y}} = 1,8 \times 10^{10} \Rightarrow K_f' = \frac{5,00 \times 10^{-3}}{[Ca^{2+}]^2}$$

A concentração de íons cálcio é, portanto:

$$[Ca^{2+}] = 2,778 \times 10^{-13} \Rightarrow [Ca^{2+}] = 5,27 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1} \Rightarrow pCa = 6,28$$

4º) Região após o P.E. correspondendo à adição de um excesso de volume de EDTA igual a $V_{Y^{4-}} > V_{P.E.}$

Após o ponto estequiométrico, tem-se excesso do titulante, cuja concentração molar é calculada a seguir. Exemplificando com a adição de 55,00 mL de EDTA:

$$C_{H_4Y} = \frac{(55,00 \times 0,0100) - (50,00 \times 0,0100)}{50,00 + 55,00} \Rightarrow C_{H_4Y} = 4,76 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[CaY^{2-}] = \frac{50,00 \times 0,0100}{50,00 + 55,00} \Rightarrow [CaY^{2-}] = 4,76 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

$$K_f' = \frac{[CaY^{2-}]}{[Ca^{2+}] C_{H_4Y}} \Rightarrow 1,8 \times 10^{10} = \frac{4,76 \times 10^{-3}}{[Ca^{2+}] \times 4,76 \times 10^{-4}}$$

$$\Rightarrow [Ca^{2+}] = 5,56 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1} \Rightarrow pCa = 9,25$$

A dureza da água, devido sobretudo, à presença de Ca^{2+} e Mg^{2+} , é determinada por titulação com solução padrão de EDTA, usando-se o indicador Murexida para a determinação de Ca^{2+} e do indicador Negro de Eriocromo T para a determinação conjunta de Ca^{2+} e Mg^{2+} .

A Tabela 7.3 mostra a variação de pCa ($pCa = -\log [Ca^{2+}]$) durante a titulação de 50,00 mL de solução de Ca^{2+} 0,01000 mol L⁻¹ com solução de EDTA 0,01000 mol L⁻¹.

Tabela 7.3

Variação de $[Ca^{2+}]$ e pCa durante a titulação de 50,00 mL de solução Ca^{2+} 0,01000 mol L ⁻¹ com solução de EDTA 0,01000 mol L ⁻¹					
Volume de EDTA (mL)	$[Ca^{2+}]$ (mol L ⁻¹)	pCa	Volume de EDTA (mL)	$[Ca^{2+}]$ (mol L ⁻¹)	pCa
0,00	$1,00 \times 10^{-2}$	2,00	45,00	$5,26 \times 10^{-4}$	3,28
5,00	$8,18 \times 10^{-3}$	2,09	49,90	$1,00 \times 10^{-5}$	5,00
10,00	$6,67 \times 10^{-3}$	2,18	50,00	$5,27 \times 10^{-7}$	6,28
25,00	$3,33 \times 10^{-3}$	2,48	51,00	$2,86 \times 10^{-9}$	9,25
35,00	$1,77 \times 10^{-3}$	2,75	55,00	$5,56 \times 10^{-10}$	9,25
40,00	$1,11 \times 10^{-3}$	2,96	60,00	$2,86 \times 10^{-10}$	9,54

A Figura 7.7 apresenta duas curvas de titulação obtidas grafando-se os valores de pM na ordenada e os volumes adicionados de EDTA na abscissa. As curvas referem-se à titulação de soluções de Ca^{2+} e Mg^{2+} de iguais concentrações, tituladas com a mesma solução de EDTA. Pelo fato do complexo CaY^{2-} ser mais estável ($K_f = 5,0 \times 10^{10}$) que o complexo MgY^{2-} ($K_f = 4,9 \times 10^8$), a curva de titulação do íon Ca^{2+} possui uma maior inflexão que a curva de titulação do íon Mg^{2+} .

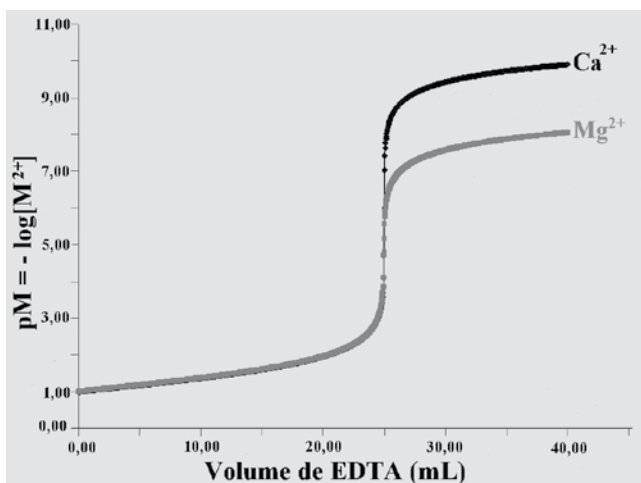


Figura 7.7 – Curvas de titulação de soluções de íons Ca e Mg com solução de EDTA

O efeito do pH sobre as curvas de titulação de íons cálcio é mostrado na Figura 7.8. Observa-se que quanto maior o valor do pH, mais favorável é a titulação, pois a inflexão da curva é mais acentuada, como consequência do deslocamento do equilíbrio para a direita da reação de formação do complexo.

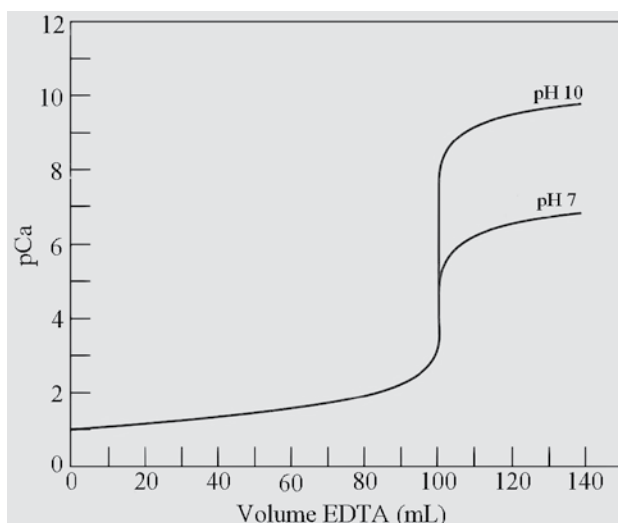


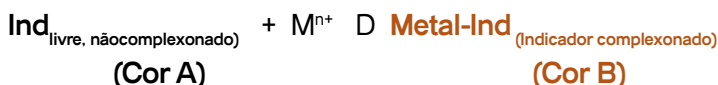
Figura 7.8 – Efeito do pH sobre a curva de titulação de Ca^{2+} com EDTA.

Fonte: Christian, G. D. Analytical Chemistry. 6ª Ed., USA: John Wiley & Sons, Inc. 2004.

9. Indicadores Metalocrômicos

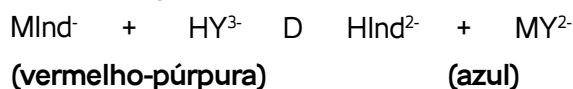
Na detecção do ponto final em volumetria de formação de complexos, usam-se indicadores, sendo também empregados eletrodos seletivos de íons.

Os indicadores metalocrômicos, assim denominados por formarem complexos coloridos, são compostos orgânicos que produzem quelatos com os íons metálicos. As cores dos complexos normalmente são intensas e perceptíveis no intervalo de concentração entre 10^{-6} a 10^{-7} mol L^{-1} . As cores apresentadas pelo indicador na forma livre, ou seja, não complexonado, difere da cor do indicador complexonado com o íon metálico.



O indicador forma um complexo com o íon metálico e, durante a titulação, libera o metal para ser complexonado pelo titulante EDTA. O complexo EDTA-metal deve ser mais estável que o complexo Indicador-metal.

Um típico indicador metalocrômico é o Negro de Eriocromo T, muito empregado na titulação de diversos cátions. Seus complexos metálicos são geralmente vermelho-púrpura e azuis na forma de HInd^- . É um ácido tribásico (H_3Ind). O íon H_2Ind^- é vermelho-púrpura e forma-se pela dissociação de um íon H^+ do grupamento HSO_3^- , um ácido forte.



Negro de Eriocromo T é um indicador ideal para a análise de Mg^{2+} , mas não para a de Ca^{2+} , pois a conversão do complexo CaInd^- a HInd^{2-} ocorre antes do ponto estequiométrico. ($K_{\text{CaInd}} \ll K_{\text{MgInd}}^-$).

Na titulação é necessário ajustar o pH para um valor igual ou acima de 7 para que seja detectada a mudança da cor no P.F. Até o ponto estequiométrico, o indicador encontra-se complexonado ao íon metálico e a solução apresenta a cor vermelho-púrpura. A partir de um leve excesso do titulante EDTA, a solução adquire a cor azul, indicativa da formação do complexo metal-EDTA, restando o indicador livre, ou seja, não complexonado.

O Negro de Eriocromo T forma com metais, complexos de estequiometria 1:1. O quelato é formado através da ligação do metal com os dois oxigênios fenólicos e pelo grupo azo. O complexo Metal-Ind⁺ tem coloração vermelho-púrpura e forma-se em torno do pH 10. A cor azul predomina em pH situado na faixa 8 a 10.

Os indicadores metalocrômicos devem apresentar as seguintes propriedades:

- 1) Em virtude de possuírem propriedades ácido-base, seu comportamento depende do pH;
- 2) O indicador deve ser sensível ao íon metálico analisado, formando com este quelatos estáveis;
- 3) O complexo metal-Indicador deve ser estável para que o ponto final da titulação seja nítido, porém menos estável que o complexo metal-EDTA.

Certos indicadores só devem ser usados em determinadas faixas de pH, compatíveis com o valor do seu pK_a.

Alguns metais são bloqueadores do indicador não se dissociando deste. É o caso dos íons Cu²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Cr³⁺, Fe³⁺ e Al³⁺ que bloqueiam o Negro de Eriocromo T, e, portanto, esse indicador não é apropriado para a titulação direta desses íons metálicos, podendo ser empregada a titulação por retorno. Nesse método, a solução analítica contendo o metal é tratada com um volume de solução de EDTA que ultrapassa a relação estequiométrica. O excesso de EDTA é titulado na presença do indicador com uma solução padrão, em geral de Mg²⁺. O efeito bloqueador pode também ser evitado adicionando-se KCN (**poderoso veneno! vapores tóxicos! cuidado!**) que forma complexos mais estáveis com o metal bloqueador.

As soluções dos indicadores metalocrômicos são instáveis. Por exemplo, as soluções do indicador murexida devem ser preparadas diariamente.

Atividades de avaliação



1. Ca^{2+} forma um fraco complexo 1:1 com NO_3^- ($K_f = 2,0$). Qual a concentração de equilíbrio de Ca^{2+} e de $[\text{Ca}(\text{NO}_3)]^+$ numa solução preparada por adição de 10,00 mL de CaCl_2 0,0100 mol L^{-1} e 20,00 mL de NaNO_3 1,5000 mol L^{-1} ? **Resposta:** $1,65 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} ; $3,3 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} .
2. A constante de formação do quelato Pb-EDTA (PbY^{2-}) é $1,11 \times 10^{18}$. Calcule a constante de formação condicional a pH 3,0. **Resposta:** $2,78 \times 10^7$.
3. Calcule a fração de EDTA que existe como Y^{4-} a pH 10 e pCa em 100,00 mL de solução 0,1000 mol L^{-1} em Ca^{2+} a pH 10, após adição de 100,00 mL de EDTA 0,1000 mol L^{-1} . ($K_f = 5,0 \times 10^{10}$) **Resposta:** 0,35; 5,77.
4. Para o sistema da questão 3, calcule pCa após adição dos seguintes mililitros de EDTA: a) 0,00; b) 50,00; c) 150,00; **Resposta:** a) 1,00; b) 1,48; c) 9,95.
5. Qual a concentração de Y^{4-} em solução de EDTA 0,0200 mol L^{-1} tamponada a pH 10,00? **Resposta:** $7,00 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} .
6. Calcule a concentração de Ni^{2+} numa solução preparada pela mistura de 50,00 mL de 0,0300 mol L^{-1} de Ni^{2+} com 50,00 mL de 0,0500 mol L^{-1} de EDTA. A mistura é tamponada a pH 3,00. **Resposta:** $1,40 \times 10^{-8}$ mol L^{-1} .
7. Cálcio é determinado em soro sanguíneo por microtitulação com EDTA 0,00122 mol L^{-1} . Trata-se 100 μL de amostra com KOH 2,0 mol L^{-1} e titula-se com 0,203 mL de EDTA. Determine mg dL^{-1} de Ca^{2+} na amostra. **Resposta:** 9,93 mg dL^{-1} .
8. Na determinação de Mg^{2+} numa amostra de 100,00 mL de água, foram consumidos 19,20 mL de EDTA 0,0506 mol L^{-1} . Calcule a concentração de Mg^{2+} em ppm. **Resposta:** 236,1 mg L^{-1} .
9. Na determinação da dureza total de uma amostra de 50,00 mL d'água foram titulados com 20,00 mL de EDTA 0,0100 mol L^{-1} . Calcule a dureza total em ppm de CaCO_3 . **Resposta:** 400 ppm.
10. Numa análise de Ca^{2+} em 50,00 mL de uma amostra, foram gastos 3,00 mL de EDTA 0,0100 mol L^{-1} . Determine o teor de Ca^{2+} presente na amostra. **Resposta:** 24 ppm.
11. A partir dos seguintes dados, calcule a quantidade de Al^{3+} numa amostra: à solução de Al^{3+} , adicionou-se 15,00 mL de EDTA 0,1100 mol L^{-1} e o excesso de solução foi titulado com 3,20 mL de ZnSO_4 0,3083 mol L^{-1} . **Resposta:** 17,897 mg.
12. Cálcio é determinado numa amostra de leite em pó, pesando 1,5020g. Dissolve-se e titula-se com 12,10 mL de EDTA 0,0900 mol L^{-1} . Qual a concentração em partes por milhão de cálcio no leite? **Resposta:** 29001 mg kg^{-1} .

Capítulo

8

Métodos Gravimétricos

Objetivos

- Compreender a importância e a aplicação da constante do produto de solubilidade na análise gravimétrica por precipitação.
- Evidenciar a importância das condições de precipitação para a obtenção de precipitados favoráveis à análise quantitativa.
- Avaliar os fatores que influenciam a solubilidade de precipitados;
- Caracterizar a análise gravimétrica por volatilização.
- Descrever os métodos de determinação de água higroscópica.

1. Introdução

Os métodos gravimétricos são métodos quantitativos de macroanálise que envolvem medidas da massa de uma substância de composição conhecida e quimicamente relacionada ao analito. A substância pesada deve ser obtida numa forma muito pura.

Conforme o modo como a substância de interesse é separada dos demais constituintes da amostra, os métodos gravimétricos são classificados como: gravimetria por precipitação, gravimetria por volatilização, eletrogravimetria e termogravimetria.

Na *gravimetria por precipitação*, o analito é separado numa forma insolúvel mediante a adição de um agente precipitante apropriado.

Quando o constituinte de interesse é convertido em um composto volátil, gás ou vapor de composição química conhecida tem-se a *gravimetria por volatilização*. No método direto, o gás é pesado e sua massa é relacionada à concentração do analito.

A *eletrogravimetria* caracteriza-se pela deposição eletrolítica do analito em um eletrodo por ação de uma corrente elétrica. O eletrodo é pesado antes e após a deposição. A diferença de massa corresponde à massa do analito depositado.

A *termogravimetria* consiste na medida da variação de massa de uma substância em função da temperatura programada. Durante o aquecimento podem ocorrer transformações, tais como decomposição, desidratação e oxidação do analito.

Os métodos gravimétricos de análise são métodos que empregam como sinal analítico a massa ou a variação de massa.

Além de constituir-se num dos métodos mais exatos e precisos da macroanálise quantitativa, a análise gravimétrica apresenta várias vantagens:

1. As operações unitárias requeridas são de fácil execução;
2. Os equipamentos utilizados são simples e de fácil manuseio;
3. Apresenta grande aplicação na determinação de macroconstituintes;
4. É um método razoavelmente específico;
5. Os custos são relativamente baixos.

Considerando a elevada confiabilidade da medição de massas em balanças analíticas de boa qualidade, a análise gravimétrica é um dos métodos analíticos de maior exatidão. Entretanto, é uma análise laboriosa e demorada, pois envolve várias operações que consomem muito tempo para a execução. Além disso, os procedimentos experimentais devem ser criteriosamente conduzidos a fim de que os erros cometidos não comprometam a exatidão e a precisão dos resultados.

2. Análise Gravimétrica por Precipitação

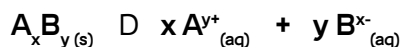
Nos métodos gravimétricos por precipitação, o analito (ou uma substância quimicamente relacionada) é isolado como um composto pouco solúvel. O constituinte analisado é seletivamente convertido a uma forma pura e insolúvel é seco ou calcinado e pesado. Se o precipitado possuir uma composição química bem definida, pode ser pesado na forma como foi obtido. Caso contrário, deve ser convertido por tratamento térmico, a uma forma conveniente de pesagem. A partir da massa do precipitado obtido e do conhecimento de sua composição química, determina-se a massa do constituinte investigado.

A reação de precipitação deve ser estequiométrica, o precipitado obtido deve ser estável e não devem ocorrer reações laterais que resultem em coprecipitação.

2.1 Solubilidade e Constante do Produto de Solubilidade

Considerando que, no Capítulo 5, a solubilidade (S) de um precipitado e a constante do produto de solubilidade (K_{ps}) foram explanadas mais detalhadamente, a discussão a seguir será sucintamente apresentada.

Nos métodos gravimétricos, a solução na qual a precipitação foi efetuada contém o precipitado em contato com seus íons, ou seja, a solução está saturada da substância precipitada. Esse sistema constituído pela solução saturada do eletrólito pouco solúvel em contato com a fase sólida é um sistema em equilíbrio químico. O processo de equilíbrio entre um eletrólito genérico A_xB_y pouco solúvel e seus íons é descrito pela reação:



A solubilidade de um soluto é a quantidade máxima que pode ser dissolvida numa determinada quantidade de solvente a uma dada temperatura.

A constante termodinâmica do produto de solubilidade expressa em termos da atividade para o sal A_xB_y é dada pela equação (5.6) vista no capítulo 5:

$$K_{\text{pst}} = \{f_{A^{y+}} [A^{y+}]^x \{f_{B^{x-}} [B^{x-}]^y \quad (5.6)$$

Quando as soluções são diluídas, a atividade e a concentração são muito próximas entre si, e o coeficiente de atividade dos íons em solução saturada é aproximadamente igual a um. Desse modo, a equação anteriormente descrita pode ser simplificada (equação 5.9, Capítulo 5):

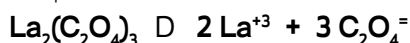
$$K_{\text{ps}} = [A^{y+}]^x [B^{x-}]^y \quad (5.9)$$

A equação simplificada, que leva em conta as concentrações em vez das atividades, é adequada para soluções iônicas muito diluídas nas quais as interações interiônicas são muito pequenas, em virtude dos íons em solução estarem muito afastados entre si. No entanto, para soluções concentradas, as interações iônicas são significativas, devendo considerar-se as atividades dos íons no seio da solução. Nesses casos, a equação (5.6) deve ser empregada.

A solubilidade de um sal pouco solúvel pode ser determinada a partir do conhecimento da constante do produto de solubilidade, através da equação (5.12) apresentada no Capítulo 5:

$$S = (x+y)\sqrt{(K_{\text{ps}}/[x^x](y^y)]} \quad (5.12)$$

Exemplificando: para o sal pouco solúvel $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$, cuja constante de produto de solubilidade (K_{ps}) é $1,0 \times 10^{-25}$:



$$K_{\text{ps}} = [\text{La}^{3+}]^2 [\text{C}_2\text{O}_4^{=}]^3 = [2S]^2 [3S]^3 \Rightarrow K_{\text{ps}} = 108 S^5$$

$$\text{Portanto, a solubilidade } S \text{ é: } S = \sqrt[5]{K_{\text{ps}}/108} \Rightarrow S = 3,92 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}.$$

Para um eletrólito pouco solúvel do tipo A_xB_y , o quociente Q da reação de precipitação é dado pelo produto das concentrações iônicas:

$$Q = [xS]^x [yS]^y \quad (8.1)$$

O valor de Q cresce até que seja atingido o estado de equilíbrio, quando a solução está saturada. Na condição de equilíbrio, Q assume o valor do K_{ps} .

$$Q = K_{\text{ps}} = [xS]^x [yS]^y \text{ (solução saturada, estado de equilíbrio)}$$

$$Q < K_{\text{ps}} \text{ (solução insaturada, não há precipitação)}$$

$$Q > K_{\text{ps}} \text{ (solução supersaturada, estado termodinamicamente instável)}$$

2.2 Propriedades dos Precipitados

Nem sempre um precipitado usado em análise qualitativa é adequado à análise gravimétrica, pois um precipitado deve preencher alguns requisitos para que seja quantitativamente empregado em gravimetria:

Denomina-se água-mãe o meio aquoso no qual foi realizada a precipitação.

1. Ser suficientemente insolúvel, ou seja, deve ter um valor de K_{ps} baixo, para que a precipitação seja quantitativa;
2. Ser puro e de composição química conhecida: durante o processo de precipitação, as impurezas solúveis presentes na água-mãe não devem ser arrastadas pelo precipitado. Essa condição é essencial, pois o grau de contaminação pode prejudicar a análise gravimétrica.
3. Ser facilmente filtrado e lavado: essa propriedade é função do tamanho, da forma e das cargas das partículas. O tamanho depende do tipo de precipitado e das condições de precipitação. Os cristais devem ser suficientemente grandes para que sejam facilmente separados da solução e não atravessem o meio filtrante.
4. Ser estável a temperaturas mais altas para que a conversão a uma forma adequada de pesagem seja realizada sem um rigoroso controle da temperatura.
5. Ser obtido numa forma adequada de pesagem ou então ser facilmente transformado numa conveniente forma de pesagem.
6. As perdas por solubilidade devem ser mínimas. Esse requisito é importante, sobretudo quando a quantidade do analito é muito pequena e é requerida elevada exatidão.

Por sua vez, a forma de pesagem deve apresentar as seguintes características:

1. Ter composição química bem definida, pois sua massa é utilizada na determinação da composição percentual da amostra e na concentração do analito;
2. Ser termicamente estável durante o processo de dessecação ou de calcinação;
3. O resíduo seco ou calcinado deve ser estável ao ar: não deve reagir ao ar e nem ser higroscópico;
4. Deve ter massa molar relativamente elevada para que os erros de pesagem sejam mínimos, principalmente quando a amostra contém um pequeno teor do analito.

2.3 Tipos de Precipitados

As características físicas de um precipitado dependem, entre outros fatores, de sua natureza, das condições em que a precipitação foi efetuada e da evolução espontânea do precipitado.

O tamanho das partículas de precipitado varia muito e, conforme o tamanho, os precipitados podem ser classificados como cristalinos, coagulados e gelatinosos.

Os precipitados cristalinos possuem partículas grandes e, portanto, são os precipitados mais favoráveis à análise gravimétrica, pois são menos susceptíveis à contaminação, além de serem de mais fácil filtração. Em vir-

Na gravimetria por precipitação, os interferentes devem ser removidos antes de efetuar-se a precipitação.

tude de possuírem diâmetros de dimensões em torno de 0,1 mm ou até superiores, as partículas sedimentam facilmente e não se contaminam com frequência por adsorção, sobretudo se os precipitados forem maiores, como o $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. As partículas desses precipitados possuem dimensões suficientes para serem filtradas em meios filtrantes comuns.

Em alguns processos de precipitação, as partículas são unidas por fracas forças de coesão não crescendo suficientemente, sendo necessário aglomerá-las em partículas maiores para que sejam retidas pelo meio filtrante. É o caso dos precipitados coloidais e gelatinosos, cujas partículas têm diminutas dimensões que variam na ordem de 10^{-7} a 10^{-4} cm. Essas partículas não apresentam tendência à sedimentação e não são facilmente filtráveis.

Os precipitados coagulados resultam da floculação de coloides hidrófobos, enquanto que os gelatinosos são originados a partir da floculação de coloides hidrófilos. Os precipitados gelatinosos são muito volumosos e arrastam consideráveis quantidades da água-mãe, sobretudo se permanecerem longo tempo em contato com esta. Oferecem resistência à filtração.

O conhecimento do tipo de precipitado que será formado é importante a fim de se selecionar preliminarmente o meio filtrante adequado, conforme a granulometria das partículas. Além disso, esse conhecimento é um indicativo da necessidade de se fazer a digestão do precipitado. A digestão consiste em deixar o precipitado em repouso na água-mãe. Nesse processo de contato com a água-mãe, o precipitado pode sofrer várias transformações.

A Tabela 8.1 mostra a facilidade de filtração conforme o tipo de precipitado.

Tabela 8.1

Facilidade da filtração conforme o tipo de precipitado		
Tipo de Precipitado	Filtração	Exemplos
Cristalinos	Fácil	BaSO_4 , CaC_2O_4
Coagulados	Intermediária	AgCl , PbI_2
Gelatinosos	Difícil	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Bi}(\text{OH})_3$

2.4 Influência das Condições de Precipitação

A formação dos precipitados ocorre em condições de supersaturação e o tamanho das partículas depende, em parte, das variáveis que predominam no instante da precipitação. Idealmente, em análise gravimétrica um precipitado deve ter cristais perfeitos, livres de impurezas e suficientemente grandes para que sejam facilmente filtráveis e laváveis.

Dentre as condições experimentais que influenciam o tamanho das partículas, destacam-se a solubilidade do precipitado S, a temperatura, a concentração das espécies reagentes e a velocidade de adição do agente

O termo (Q-S) representa o grau de supersaturação no instante anterior ao início da precipitação.

precipitante. Esses fatores podem ser controlados experimentalmente e estão relacionados à supersaturação relativa (s.s.r.).

Em 1925, Von Weimarn observou a dependência do tamanho do cristal com o grau de supersaturação relativa, estabelecendo empiricamente a seguinte equação: $s.s.r. = (Q - S)/S$ (8.2) onde:

s.s.r. = supersaturação relativa; Q = concentração do soluto no momento de adição do agente precipitante; S = solubilidade do precipitado no estado de equilíbrio, ou seja, na solução saturada; $Q - S$ = supersaturação, isto é, a concentração do soluto em excesso em relação à concentração da solução saturada

A interpretação da equação (8.2) só tem significado qualitativo. A supersaturação é um estado instável e, quando ocorre a precipitação, o sistema passa ao estado de saturação, que é um estado de equilíbrio atingido a uma velocidade fortemente dependente da supersaturação relativa s.s.r.

Evidencia-se experimentalmente que o tamanho das partículas é inversamente proporcional à supersaturação relativa. Desse modo, as características físicas de um precipitado de boa filtrabilidade dependem da supersaturação relativa que deve ser mantida o mais baixo possível. Examinando a equação (8.2), para que essas condições sejam satisfeitas, os parâmetros S e Q devem ser mantidos, respectivamente, o maior e o menor possível. Na prática, esses requisitos podem ser controlados com a finalidade de obterem-se partículas maiores e de mais fácil filtração:

- 1) Condições de S elevado: na prática, a precipitação pode ser realizada em condições de solubilidade alta e durante a precipitação essas condições devem ser alteradas. Por exemplo, pode iniciar-se a precipitação a quente e à medida que o processo vai ocorrendo, esfria-se a solução a fim de que S decresça e a precipitação se processe quantitativamente. A solubilidade não deve ser mantida indefinidamente elevada, para que a precipitação seja completa. Outro modo de manter S inicialmente elevada é realizar a precipitação em meio ácido e depois aumentar gradativamente o pH. No entanto, quando a precipitação for conduzida em condições de S alta, devem ser evitadas as perdas por solubilidade modificando-se durante a precipitação as condições iniciais (pH, T).
- 2) Condições de Q baixo: quando se emprega soluções diluídas do precipitante, durante um certo tempo a precipitação ocorrerá lentamente, o que implica em um menor valor de Q. Outro artifício para manter o valor de Q pequeno é adicionar o precipitante lentamente e sob agitação. Desse modo, $(Q-S)/S$ será mantido o mais baixo possível implicando num menor valor de Q.

Em resumo, para obtenção de melhores resultados, as condições experimentais devem ser controladas para que S seja relativamente elevado e

O tamanho da partícula de precipitado é inversamente proporcional à supersaturação relativa.

O controle da supersaturação relativa pode favorecer o crescimento das partículas.

Q tão baixo quanto possível. Por outro lado, se a relação $(Q - S)/S$ for alta, os precipitados tendem a ser coloidais e, quando essa relação for baixa, os precipitados são provavelmente cristalinos.

2.5 Mecanismo de Formação de Precipitados

A formação de precipitados é um processo cinético que tende a atingir um estado de equilíbrio. Para que a precipitação se inicie é necessário que a solução esteja supersaturada. Nesse estágio, a solução é instável tendendo a atingir o equilíbrio no qual a solução está saturada.

Existem dois processos envolvidos na formação de precipitados: processo de nucleação e o processo de crescimento dos cristais. Antes de a nucleação ocorrer, há um período de indução imediatamente após a adição do precipitante.

O processo de nucleação caracteriza-se pelo surgimento de diminutos núcleos constituídos por um pequeno número de átomos, moléculas ou íons do precipitado. Os agregados formados são estáveis e microscópicos, pois possuem dimensões de cerca de um nanômetro. Podem ser formados espontaneamente ou por indução na superfície de contaminantes presentes na água-mãe.

O estágio de nucleação não é um processo muito conhecido. Os núcleos primários consistem de partículas estáveis e de tamanho mínimo.

A velocidade com a qual se formam os núcleos depende diretamente do grau de supersaturação relativa (s.s.r.) aumentando com este. Se a supersaturação relativa for muito baixa, a velocidade de nucleação é lenta. Numa solução supersaturada, a velocidade de nucleação é elevada.

A nucleação pode ser homogênea e heterogênea. Na nucleação homogênea, os núcleos se formam num arranjo ordenado e a velocidade de formação aumenta exponencialmente com a supersaturação, enquanto que, na nucleação heterogênea, os núcleos aglomeram-se em torno de diminutas partículas de contaminantes. Nesse caso, a velocidade de formação independe da supersaturação.

O processo de crescimento dos cristais é iniciado após a formação dos núcleos. Consiste na deposição de átomos, moléculas ou íons da solução sobre locais apropriados da rede cristalina surgindo partículas maiores. O crescimento dos cristais é proporcional à supersaturação relativa e as partículas crescem até o sistema atingir o estado de equilíbrio.

O estágio de crescimento dos cristais pode ser acompanhado experimentalmente e, portanto, é mais conhecido que a nucleação.

A nucleação e o crescimento dos cristais podem ocorrer simultaneamente, envolvendo uma competição entre a nucleação adicional e o crescimento dos núcleos. Nesse caso, duas situações podem ocorrer:

- 1ª) Quando a supersaturação relativa é elevada, a velocidade de nucleação é maior que a velocidade de crescimento dos cristais, ou seja, a nucleação predomina formando-se grande quantidade de partículas pequenas, resultando em precipitados cristalinos muito finos, ou então coloidais.
- 2ª) Quando a supersaturação relativa é pequena, a velocidade de crescimento das partículas é maior que a velocidade de nucleação, e, portanto, prevalece o crescimento da partícula. Um pequeno número de partículas grandes é produzido dando origem a cristais grandes.

2.6 Precipitados Coloidais

Partículas coloidais são partículas extremamente pequenas de dimensões da ordem de 10^{-3} μm a 1 μm e têm, portanto, grande área superficial. As suspensões coloidais são formadas em solução, devido ao processo de precipitação. Vários fatores contribuem para a natureza de um estado coloidal, dentre eles: a dimensão e a forma das partículas, as interações partícula-partícula e partícula-solvente e as propriedades superficiais.

Os coloides são misturas heterogêneas de pelo menos duas fases distintas: a fase dispersa e o meio de dispersão. A fase dispersa encontra-se sob a forma finamente dividida (sólido, líquido ou gás) e misturada com a fase contínua ou meio de dispersão (sólido, líquido ou gás).

As partículas individuais de coloides são tão diminutas que não são retidas por meios filtrantes comuns. Associado à pequena dimensão, o movimento browniano impede a sedimentação das partículas por ação gravitacional. No entanto, as partículas coloidais podem ser coaguladas ou aglomeradas, resultando em agregados que podem ser filtrados e sedimentados.

Os coloides podem ser classificados como coloides micelares, coloides moleculares e coloides iônicos. Os coloides micelares compreendem os coloides cujas partículas dispersas são agregados de átomos enquanto os coloides moleculares são constituídos por macromoléculas. Os coloides iônicos caracterizam-se por uma composição composta por íons.

Conforme a fase dispersa e o meio de dispersão, são conhecidos diversos tipos de dispersões coloidais.

As seguintes propriedades caracterizam os sistemas coloidais:

As suspensões coloidais fazem parte do nosso cotidiano: pasta de dente, café, maionese, creme de barbear, cosméticos, manteiga, sorvete, entre vários exemplos.

1. Área superficial: definida como a relação superfície/massa, a área superficial das partículas coloidais é muito grande, pois as partículas são diminutas, tendo uma massa pequena, porém, a área que ocupam é muito grande. Essa propriedade promove a adsorção superficial apresentada pelas partículas coloidais. O processo através do qual os íons são mantidos na superfície de um sólido é denominado de adsorção, enquanto a absorção é um fenômeno interior e envolve a retenção de uma substância dentro dos poros de um sólido.

2. Carga das partículas: em virtude da tendência à diminuição da energia livre superficial, as partículas coloidais estão propensas a aglomerar-se. No entanto, alguns fatores impedem a aglomeração: repulsão eletrostática, pois as partículas possuem cargas de mesmo sinal (positivo ou negativo) e mantêm-se dispersas. Quando um precipitado coloidal se forma, os íons são arranjados numa estrutura padrão. Por exemplo, no AgCl, os íons Ag^+ e Cl^- são arranjados superficialmente numa estrutura alternada de modo que a carga líquida seja nula. A superfície do precipitado tende a adsorver o íon comum ao precipitado que está em excesso na solução, conferindo uma carga na camada primária de adsorção. Por sua vez, a camada iônica primária adsorve íons de carga oposta, chamados de contra-íons. Forma-se uma segunda camada de íons, ou seja, as duas camadas iônicas constituem uma *dupla camada elétrica* que estabiliza o precipitado, pois as cargas são neutralizadas. Quando isso ocorre, as partículas aglomeram-se resultando na formação de partículas maiores que coagulam. A coagulação de uma suspensão coloidal pode ser influenciada de duas maneiras: a) aquecimento da suspensão durante um curto período de tempo a fim de reduzir a concentração de íons adsorvidos, tornando a dupla camada elétrica mais fina; b) aumentando a concentração de eletrólitos na circunvizinhança de cada partícula. No entanto, se a camada secundária de íons for apenas fracamente ligada, as partículas presentes na camada primária tendem a repelir partículas de mesma carga sendo mantido o estado coloidal. A Figura 8.1 mostra a formação da dupla camada elétrica ao redor do precipitado AgCl, estabilizando-o.

Precipitados cristalinos adsorvem muito pouco em relação aos precipitados coloidais e, desse modo, o grau de contaminação por adsorção é consideravelmente menor.

A dupla camada elétrica de um coloide consiste de uma camada de íons adsorvidos na superfície das partículas e outra camada interna de íons com carga oposta.

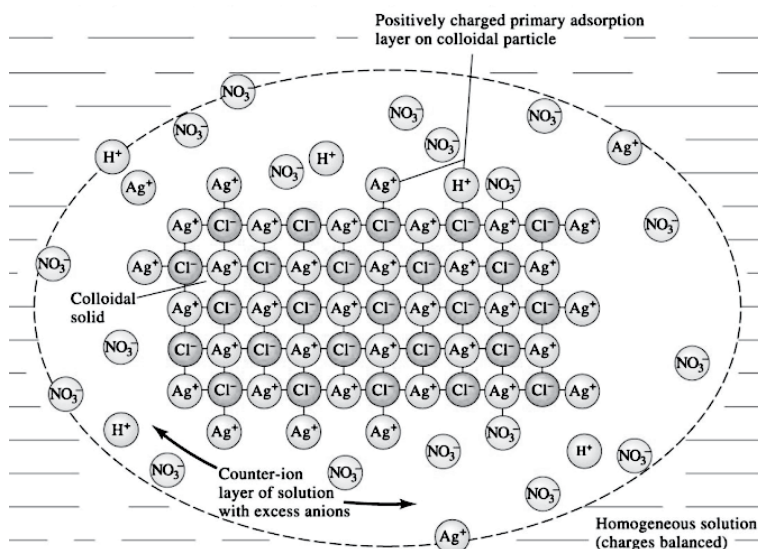


Figura 8.1 – Formação da dupla camada elétrica no AgCl.

Fonte: SKOOG, D.A. WEST, D. M., HOLLER, F.J. & CROUCH, S. R. Analytical Chemistry. An Introduction. 7ª edição, Saunders College Publishing, 2000.

3. **Interação com o solvente:** conforme a interação, os colóides podem ser líofílos e líofobos. Os colóides líofílos são mais estáveis, pois interagem com o solvente, enquanto que, com os líofobos, a estabilização resulta apenas pelas cargas das partículas.
4. **Movimento browniano:** as partículas coloidais são dotadas de um movimento constante e caótico. Quanto menores e maior a temperatura, mais desordenado é o movimento browniano. Em parte, esse movimento é responsável pela capacidade das partículas coloidais permanecerem suspensas no meio de dispersão, opondo-se à ação gravitacional.
5. **Efeito Tyndall:** esse fenômeno óptico descoberto por John Tyndall é uma característica das partículas coloidais e consiste na dispersão da luz. Essa é uma propriedade que distingue as soluções verdadeiras das suspensões coloidais, pois as partículas nas soluções verdadeiras possuem dimensões moleculares e não dispersam a luz.
6. **Floculação:** é um processo físico no qual as partículas coloidais são mantidas em contato umas com as outras, causando aumento do tamanho e, conseqüentemente, da distribuição granulométrica. A aglomeração das partículas coloidais pode ser promovida por adição de eletrólitos. O coloide floculado é susceptível à contaminação por íons adsorvidos. O eletrólito pode ser removido por lavagem do precipitado ou por tratamento térmico. Lavagens excessivas devem ser evitadas para que o processo de floculação não seja revertido.

John Tyndall (1820-1893), físico inglês que descreveu o fenômeno de difusão da luz através de suspensões coloidais.

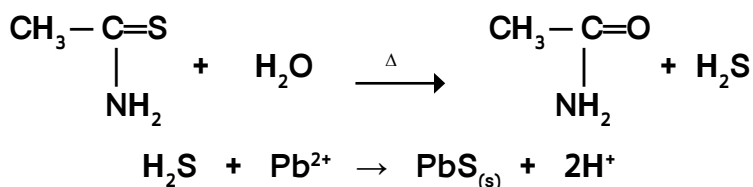
7. Peptização: consiste no processo através do qual um coloide coagulado é revertido ao estado original, dispersando-se no seio da suspensão. Esse processo é o inverso da coagulação, pois as partículas retornam ao estado coloidal. Para evitar a peptização, o precipitado deve ser lavado com um eletrólito que possa ser volatilizado por aquecimento. O cloreto de amônio é muito empregado na precipitação de sulfetos.

2.7 Precipitação em Meio Homogêneo

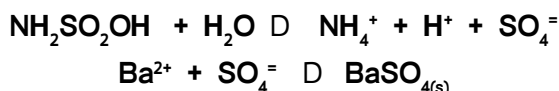
Um grande objetivo da análise gravimétrica é a obtenção de precipitados com um teor mínimo de impurezas, meta que pode ser alcançada quando cristais maiores e mais bem definidos são produzidos. As ideais características físicas dos precipitados são obtidas quando o grau de supersaturação relativa é mantido o menor possível. Um dos procedimentos que pode ser adotado é a adição lenta e progressiva do reagente precipitante até que a concentração limite seja atingida, ou seja, até a formação das primeiras partículas sólidas estáveis. No entanto, é praticamente impossível encontrar a velocidade de adição ideal através da precipitação direta.

A fim de solucionar essa dificuldade experimental, uma boa alternativa é empregar a precipitação em meio homogêneo. Nesse processo, o precipitante não é diretamente adicionado, mas é formado lentamente no seio da solução a partir de uma reação química lenta e homogênea. Os cristais obtidos são maiores, mais puros e de fácil filtração. A maior pureza deve-se ao fato de que tanto a oclusão quanto a coprecipitação são minimizadas. Além disso, um excesso localizado do agente precipitante é evitado, pois sua concentração é constantemente mantida a um valor mínimo, o que implica em uma grande vantagem. A reação homogênea comumente empregada é a hidrólise.

A precipitação em meio homogêneo é muito utilizada na análise qualitativa de sulfetos, empregando-se como reagente a tioacetamida, cuja hidrólise gera o agente precipitante H_2S no seio da solução:

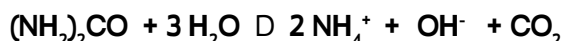


A precipitação de sulfato de bário através dessa técnica é também muito usada. A partir da hidrólise do ácido sulfâmico são produzidos os íons sulfatos para a precipitação de BaSO_4 :



A precipitação dos coloides é melhor efetuada em soluções quentes, agitadas e contendo um teor suficiente de eletrólito para assegurar a coagulação.

A separação quantitativa de alumínio de outros metais como cobre, zinco e níquel que também precipitam sob a forma de hidróxidos pode ser efetuada em valores de pH > 5, através da hidrólise da uréia:



Nessas condições de pH, o alumínio precipita como um sal básico em vez de hidróxido.

Através da precipitação em meio homogêneo, determinadas separações analíticas são melhoradas, a coprecipitação é reduzida e são formadas partículas mais puras e fáceis de filtrar.

2.8 Digestão de Precipitados

Na análise gravimétrica é usual antes da filtração efetuar a digestão, tratamento que consiste em deixar o precipitado em repouso na solução em que foi realizada a precipitação. A solução na qual foi efetuada a precipitação é designada como água-mãe ou solução-mãe. Esse tratamento favorece a recristalização do precipitado, e nesse processo, as partículas de precipitado tendem a crescer e as impurezas são normalmente desagregadas do precipitado.

A digestão pode ser realizada a quente usando-se um banho de vapor por um determinado período, ou então à temperatura ambiente, deixando-se o precipitado em contato com a água-mãe durante toda a noite.

Os cristais menores e com áreas superficiais maiores apresentam uma maior tendência de se contaminarem por adsorção. Durante o processo de digestão, os cristais crescem reduzindo-se a possibilidade de contaminação superficial. Entretanto, a digestão tem pouco efeito sobre precipitados amorfos ou gelatinosos e raramente a natureza dos precipitados é melhorada.

Durante a digestão, a precipitação e a floculação tendem a atingir o equilíbrio, ocorrendo um conjunto de modificações conhecidas como **envelhecimento** do precipitado. Normalmente, esses processos são mais rápidos na digestão a quente. As modificações que podem ocorrer no precipitado são:

- 1. Aperfeiçoamento dos cristais:** em soluções relativamente concentradas em que a supersaturação relativa é muito alta, as partículas dos precipitados podem consistir de cristais imperfeitos, pois se formam rapidamente, possuindo superfícies ativas consistindo de bordas, cavidades, saliências. As partículas primárias não estão em equilíbrio com a solução circundante e os íons reticulares das superfícies ativas não são firmemente presos à estrutura cristalina, podendo retornar à solução durante a digestão. Os cristais resultantes da recristalização são mais perfeitos que os originalmente formados.
- 2. Cimentação das partículas:** após o processo de aperfeiçoamento dos cristais, pode ocorrer a deposição de materiais reticulares nos interstícios das partículas aglomeradas. Isso ocorre em virtude da dissolução das su-

A filtrabilidade e a pureza de um coloide coagulado são normalmente melhoradas se o precipitado for deixado durante certo tempo em repouso na água-mãe aquecida. O processo é designado digestão.

perfícies ativas no processo anterior, pois o filme líquido ao redor das partículas torna-se supersaturado em relação à superfície normal e as partículas se depositam novamente. Durante a sedimentação, os espaços vazios entre as partículas primárias podem ser completamente preenchidos, dando origem a agregados maiores.

3. Maturação ou amadurecimento de Ostwald: as partículas pequenas têm maior solubilidade que as partículas grandes e durante o envelhecimento, especialmente a maiores temperaturas, tendem a dissolver-se e passar à solução. Em seguida, depositam-se sobre as partículas grandes que, assim, se tornam maiores, e, portanto, a dissolução das partículas menores favorece o crescimento das maiores. A velocidade de cristalização aumenta com a solubilidade das partículas menores.

4. Transformação de uma forma metaestável em outra forma estável: esse fenômeno não é comum e ocorre em virtude de uma rápida recristalização do precipitado. Quando o oxalato de cálcio é precipitado à temperatura ambiente em soluções concentradas, formam-se hidratos maiores como di e trihidratos que são instáveis: $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Durante o processo de digestão, essas formas passam à forma monihidratada $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, que é mais estável.

5. Transformação química: ocorre sobretudo em cristais amorfos cujas partículas são muito reativas. A transformação química mais comum é a polimerização. Um exemplo é a transformação lenta de precipitados gelatinosos de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ em estruturas cristalinas menos solúveis e mais estáveis.

Na análise gravimétrica é conveniente obter-se cristais grandes devido à maior pureza e melhor facilidade de filtração e lavagem do precipitado.

2.9 Contaminação dos Precipitados

O emprego de reações de precipitação em determinações quantitativas pode ser algumas vezes impraticável em virtude da dificuldade de se obter precipitados de elevada pureza. A contaminação de um precipitado consiste na maior fonte de erros em análise gravimétrica. Como nem sempre é possível evitar contaminações, existem numerosos precipitados que não são adequados para fins quantitativos.

O precipitado pode sofrer três tipos de contaminação: precipitação simultânea, pós-precipitação e coprecipitação.

2.9.1 Precipitação Simultânea

Esse tipo de contaminação é raro, pois só ocorre quando o precipitado e as impurezas precipitam praticamente ao mesmo tempo, o que requer que as solubilidades do analito e das impurezas sejam muito próximas, fato observado apenas circunstancialmente.

Um exemplo ocorre com os íons Mg^{2+} e Mn^{2+} em condições de pH adequadas para a precipitação dos hidróxidos $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e $\text{Mn}(\text{OH})_2$. A tabela 8.2 apresenta os valores das constantes do produto de solubilidade e a solubilidade desses hidróxidos.

Tabela 8.2

K_{ps} e S de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e $\text{Mn}(\text{OH})_2$		
Precipitado	K_{ps}	S (Mol L^{-1})
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$7,1 \times 10^{-12}$	$1,21 \times 10^{-4}$
$\text{Mn}(\text{OH})_2$	$2,0 \times 10^{-13}$	$3,67 \times 10^{-5}$

A solubilidade do hidróxido de magnésio é apenas cerca de três vezes superior à solubilidade do hidróxido de manganês, valor muito próximo e de difícil controle experimental. Isso significa que em condições adequadas de pH os dois hidróxidos precipitam praticamente ao mesmo tempo.

Quando existe a possibilidade de ocorrer contaminação por precipitação simultânea, o melhor procedimento experimental é eliminar o interferente antes da precipitação.

2.9.2. Pós-Precipitação

A pós-precipitação caracteriza-se pela precipitação da impureza após a precipitação do precipitado analítico. Essa contaminação ocorre quando o precipitado é deixado em repouso com a água-mãe contendo impurezas que também precipitam nas condições da análise, depositando-se sobre o precipitado de interesse. A fim de evitar o progresso da pós-precipitação, o precipitado analisado deve ser o mais rapidamente possível isolado da solução-mãe através da filtração.

Essa contaminação só ocorre quando a solução está supersaturada com uma substância interferente que precipita muito lentamente.

Um exemplo é a separação analítica dos íons Cu^{2+} e Zn^{2+} sob a forma de sulfetos, pois o sulfeto de cobre ($K_{ps} = 8 \times 10^{-37}$) precipita primeiro e o sulfeto de zinco ($K_{ps} = 2 \times 10^{-25}$) precipita apenas lentamente. Se a filtração for efetuada logo após a adição do agente precipitante, é possível separar quantitativamente esses dois sulfetos metálicos. A Tabela 8.3 mostra a pós-precipitação de ZnS sobre CuS.

Tabela 8.3

Pós-precipitação de ZnS sobre CuS				
Tempo (horas)	0,0	0,5	1,0	3,0
% ZnS sobre CuS	-	-	18	70

Muitos precipitados são mais solúveis a menores valores de pH e, nessas condições, a precipitação é mais lenta.

A partir dessa tabela observa-se que é possível separar quantitativamente esses dois sulfetos filtrando-se imediatamente a fim de evitar a contaminação do precipitado CuS por pós-precipitação do precipitado ZnS .

Na precipitação de íons cálcio com íons oxalato na presença de íons magnésio, uma pequena quantidade deste é coprecipitado com CaC_2O_4 . Cálcio precipita rapidamente, mas o precipitado MgC_2O_4 cristaliza a uma menor velocidade, pois tende a formar soluções supersaturadas. Se a suspensão for digerida por longo tempo, MgC_2O_4 precipitará sobre o precipitado CaC_2O_4 contaminando-o por pós-precipitação.

A fim de prevenir a contaminação por pós-precipitação, é evidente que a digestão é um tratamento inadequado. Não só a realização da precipitação em condições de baixa supersaturação como também a lavagem do precipitado são ineficazes. O melhor recurso para evitar esse tipo de contaminação é separar o interferente antes da precipitação analítica.

A área superficial específica é definida como a área superficial por unidade de massa do sólido. Comumente é expressa em termos de $\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$.

2.9.3 Coprecipitação

A coprecipitação é o fenômeno no qual as impurezas solúveis são removidas da solução durante a formação do precipitado, agregando-se a este. A contaminação por coprecipitação deve ser distinguida da contaminação por precipitação química, pois as impurezas são solúveis e, portanto não precipitam, mas são arrastadas e incorporadas ao precipitado durante o processo de formação.

A quantidade de impurezas coprecipitadas depende das condições de precipitação, da natureza do precipitado, dos íons contaminantes presentes na solução, da concentração da solução e dos tipos de íons na solução.

Existem quatro modos através dos quais as impurezas podem incorporar-se ao precipitado por coprecipitação: adsorção superficial, formação de cristais mistos, oclusão e aprisionamento mecânico da impureza. A adsorção superficial e a formação de cristais mistos são processos de equilíbrio, enquanto a oclusão e o aprisionamento mecânico da impureza são cineticamente controlados.

2.9.3.1 Adsorção Superficial

O processo de adsorção é a mais comum contaminação de precipitados constituindo-se na principal fonte de erro na análise gravimétrica. É uma séria contaminação, sobretudo para coloides coagulados que possuem elevadas áreas superficiais.

A adsorção também ocorre em precipitados cristalinos, porém, devido à relativamente pequena área superficial, seus efeitos sobre a pureza desses precipitados são pouco perceptíveis.

É regra geral que um íon comum à rede cristalina do precipitado é fortemente adsorvido primariamente. Por exemplo, na precipitação do AgCl , em ex-

A coprecipitação nem sempre é prejudicial e tem sido empregada no isolamento de isótopos radioativos.

cesso de nitrato de prata, os íons Ag^+ são primariamente adsorvidos, enquanto os íons NO_3^- são adsorvidos na segunda camada, sendo denominados contra-íons. Forma-se a dupla camada elétrica que estabiliza o precipitado. O efeito líquido é a coprecipitação de AgNO_3 por adsorção superficial ao precipitado AgCl . De um modo geral, o efeito líquido da adsorção superficial é a incorporação de um composto solúvel presente na solução sobre a superfície do precipitado.

Com o propósito de reduzir a coprecipitação por adsorção pode ser efetuada a digestão do precipitado. A lavagem com uma solução contendo um eletrólito volátil é também eficaz, e a reprecipitação produz excelentes resultados.

2.9.3.2 Formação de Cristais Mistos

Cristais mistos são formados quando um dos íons do retículo cristalino do precipitado é substituído por um íon diferente de outro composto. Por exemplo, numa solução contendo íons Ba^{2+} (analito) e íons Pb^{2+} (impureza) formam-se os precipitados BaSO_4 e PbSO_4 por adição de íons SO_4^{2-} . Esses dois compostos são isomórficos, pois íons Ba^{2+} e Pb^{2+} são ambos divalentes, possuem raios iônicos similares, os enlaces são do mesmo tipo e os sólidos formados pertencem a mesma classe cristalina. Portanto, íons Pb^{2+} substituem os íons Ba^{2+} no retículo cristalino, originando cristais mistos. Nesse tipo de substituição, o retículo cristalino não é apreciavelmente distorcido.

Outros exemplos de formação de cristais mistos podem ser citados: coprecipitação de Br^- sobre o precipitado AgCl ou de Cl^- sobre o AgBr ; coprecipitação de K^+ sobre o MgNH_4PO_4 (K^+ tem a mesma carga e tamanho idêntico ao NH_4^+ podendo substituí-lo formando MgKPO_4).

Quando a impureza difere quanto ao tamanho do íon do precipitado e ao tipo de enlace, pode haver deformação do retículo cristalino, pois os compostos são não-isomórficos. O retículo cristalino pode ser da mesma classe, porém os espaços reticulares são diferentes. Um exemplo ocorre com a precipitação de BaSO_4 na presença de íons NO_3^- . Os íons SO_4^{2-} e NO_3^- são íons muito diferentes e o retículo cristalino do analito é deformado.

Esse tipo de coprecipitação não é exclusivo a precipitados coloidais, ocorrendo também com precipitados cristalinos, caso do BaSO_4 .

A fim de evitar a formação de cristais mistos, os íons interferentes devem ser separados antes de efetuar-se a precipitação, ou então, deve ser usado um reagente precipitante que não cause a formação de cristais mistos.

2.9.3.3 Oclusão

A oclusão caracteriza-se por um tipo de coprecipitação na qual a impureza insolúvel é aprisionada entre os cristais e ocorre quando o cristal cresce muito rapidamente. Difere dos outros tipos de coprecipitação, pois as impurezas não

se distribuem homogeneamente, ou seja, distribuem-se descontinuamente no retículo cristalino. Essa contaminação só ocorre com precipitados cristalinos e as impurezas ocluídas são de difícil remoção.

Um dos modos de minimizar a oclusão é realizar a precipitação em condições de baixa supersaturação relativa, pois a velocidade de formação do precipitado é lenta. Outro recurso é efetuar a digestão a quente, pois a rápida dissolução seguida da reprecipitação causa a abertura dos invólucros liberando as impurezas.

Um exemplo de oclusão ocorre quando o BaSO_4 precipita na presença de NaCl numa solução contendo excesso de íons SO_4^{2-} e ocorre aprisionamento de íons Na^+ . Forma-se uma camada primária de íons SO_4^{2-} que é contrabalançada por uma camada de íons Na^+ .

2.9.3.4 Aprisionamento Mecânico da Impureza

O aprisionamento mecânico é evidenciado quando os cristais se formam muito próximos uns aos outros e, durante o crescimento, aprisionam uma fração da solução-mãe em minúsculos invólucros.

Do mesmo modo que a oclusão, o aprisionamento mecânico da impureza é restrito aos precipitados cristalinos, podendo ser minimizada efetuando a precipitação em condições de baixa supersaturação relativa, ou então empregando a digestão por certo período de tempo.

2.9.3.5 Procedimentos que Minimizam a Coprecipitação

Os seguintes procedimentos experimentais quando executados corretamente podem minimizar as contaminações por coprecipitação:

- 1) A precipitação deve ser efetuada usando-se soluções diluídas para obtenção de cristais maiores. Caso as soluções analíticas sejam muito concentradas, o precipitado é obtido na forma de um coloide, muito susceptível a contaminações por adsorção superficial.
- 2) O agente precipitante deve ser adicionado lentamente e sob constante agitação a fim de manter o grau de supersaturação relativa o menor possível para a obtenção de cristais maiores que possuem menor habilidade de adsorverem superficialmente.
- 3) A precipitação deve ser feita a quente, com o propósito de: a) aumentar a solubilidade, reduzindo-se, assim, o grau de supersaturação relativa; b) controlar a coagulação do precipitado de modo a reduzir a formação de sols; c) aumentar a velocidade de cristalização que implica na obtenção de cristais mais perfeitos.

Theodore W. Richards (1868-1928) desenvolveu métodos de análise gravimétrica que foram empregados na determinação de massas atômicas de 25 elementos. Por seus trabalhos, foi o primeiro americano a receber o Prêmio Nobel de Química, em 1914.

As perdas por solubilidade podem ser minimizadas através de um cuidadoso controle da composição da solução na qual o precipitado é formado.

- 4) O emprego da digestão é um bom recurso para minimizar as contaminações por coprecipitação, pois a área superficial relativa é diminuída e os cristais são aperfeiçoados por dissolução e reprecipitação. A digestão não é efetiva quando há a possibilidade de pós-precipitação e de precipitação simultânea das impurezas.
- 5) Uma menor quantidade de impurezas está envolvida na reprecipitação, pois quando o precipitado é redissolvido, a solução contém muito menos impurezas que a solução original e, conseqüentemente, o precipitado reprecipitado é mais puro.

2.10 Fatores que Influenciam a Solubilidade de Precipitados

A exatidão de um método gravimétrico depende em grande parte das perdas do precipitado por solubilidade no seio da solução e nos líquidos de lavagem. Essas perdas podem ser muito sérias, principalmente quando o precipitado não é suficientemente insolúvel e é lavado excessivamente. Embora essas perdas não possam ser totalmente evitadas, existem fatores que influenciam a solubilidade dos precipitados e que podem ser controlados experimentalmente: temperatura, pH, concentração, efeito salino, composição do solvente, formação de complexos e o tempo. Alguns desses fatores são facilmente tratados através do equilíbrio químico.

2.10.1 Efeito do Íon Comum

A concentração de um íon em solução aumenta por adição de um composto que produza esse íon por dissociação. O efeito da adição desse íon sobre o equilíbrio em solução é conhecido como *efeito do íon comum*. Em geral, a solubilidade de um sal pouco solúvel é menor na presença de um íon comum, fato que pode ser constatado através do Princípio de Le Châtelier. Seja a reação de equilíbrio:



A adição de uma solução contendo íons Ag^+ ou íons Cl^- desloca o equilíbrio para a direita, ou seja, a concentração do precipitado AgCl cresce à medida que a solubilidade (S_{AgCl}) decresce pelo efeito do íon comum.

A Tabela 8.4 ilustra o efeito do íon comum sobre a solubilidade do cloreto de prata.

Tabela 8.4

Efeito do íon comum sobre a solubilidade do AgCl		
Solubilidade de AgCl em mol L ⁻¹ ($K_{ps} = 1,82 \times 10^{-10}$)		
Água Pura	KCl 0,001 mol L ⁻¹	KCl 0,1000 mol L ⁻¹
$1,25 \times 10^{-5}$	$1,82 \times 10^{-7}$	$1,82 \times 10^{-9}$

Em geral, na presença de íons comuns ao precipitado a precipitação é mais completa.

Para um sal pouco solúvel do tipo AB, cuja relação entre os íons A^+ e B^- é 1:1, um excesso do íon A^+ contribui para o decréscimo da solubilidade do sal do mesmo modo que igual excesso do íon B^- . A Figura 8.2 mostra o efeito do excesso de Ag^+ e de Cl^- sobre a solubilidade do AgCl.

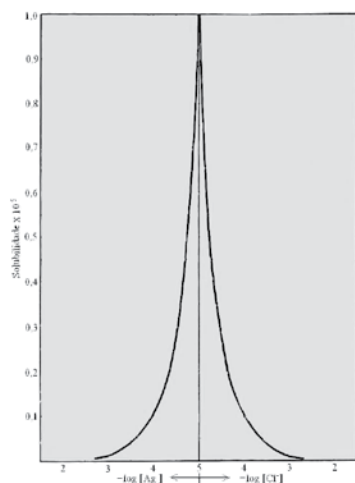


Figura 8.2 – Solubilidade do AgCl na presença de íons Ag^+ e Cl^- .

Fonte: KOLTHOFF, I.M. & SANDELL, E.B. Textbook of Quantitative Inorganic Analysis, 3ª Ed., USA: Macmillan Company, 1962.

No caso de sais do tipo A_2B , para os quais a relação entre os íons é 2:1, a contribuição para o decréscimo da solubilidade não é a mesma para um mesmo excesso dos íons A^+ e B^- . Um excesso do íon A^+ diminui a solubilidade S muito mais acentuadamente que um excesso do íon B^+ .

É mostrado na Tabela 8.5 o efeito do íon comum sobre a solubilidade do cromato de prata, um sal pouco solúvel.

Tabela 8.5

Efeito do íon comum sobre a solubilidade do cromato de prata				
Solubilidade de Ag_2CrO_4 mol L^{-1} ($K_{ps} = 1,2 \times 10^{-12}$)				
	AgNO ₃ (mol L^{-1})		K ₂ CrO ₄ (mol L^{-1})	
Água pura	0,001	0,1000	0,001	0,1000
$6,88 \times 10^{-5}$	$1,2 \times 10^{-6}$	$1,2 \times 10^{-10}$	$1,73 \times 10^{-5}$	$1,73 \times 10^{-6}$

A Figura 8.3 mostra o efeito do excesso de Ag^+ e CrO_4^{2-} sobre a solubilidade do AgCl.

A solubilidade de um sal pouco solúvel na presença de um eletrólito não contendo um íon comum é maior que em água pura.

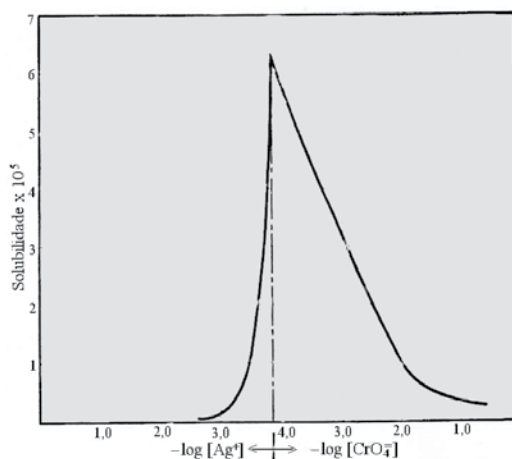


Figura 8.3 – Efeito do excesso de Ag^+ e CrO_4^{2-} sobre a solubilidade do AgCl .

Fonte: KOLTHOFF, I.M. & SANDELL, E.B. Textbook of Quantitative Inorganic Analysis, 3ª Ed., USA: Macmillan Company, 1962.

O efeito do íon comum tem grande importância na análise gravimétrica, pois, na presença de excesso do agente precipitante, a solubilidade do precipitado decresce e as perdas por solubilidade passam a ser insignificantes. Teoricamente, como pode ser verificada nas Figuras 8.2 e 8.3, a solubilidade de um precipitado decresce rapidamente, aproximando-se de zero a altas concentrações do íon comum. Na prática, porém, na presença de elevado excesso do precipitante, começam a atuar fatores que causam desvios do comportamento teórico. Consequentemente, são observados aumentos da solubilidade devido aos efeitos salino e de formação de complexos. Portanto, devem ser evitadas excessivas adições do precipitante. O efeito do íon comum tem aplicação também na lavagem dos precipitados pois, muitas vezes, as perdas por solubilidade são consideráveis.

2.10.2 Efeito Salino

Contrariamente ao efeito do íon comum, a presença de eletrólitos contendo íons diferentes dos íons que constituem o precipitado tende a aumentar a solubilidade em relação à solubilidade em água pura. Esse aumento da solubilidade é conhecido como *efeito salino* ou *efeito do íon diferente*.

O efeito salino ocorre devido à variação do coeficiente de atividade (f) com a força iônica (μ) da solução. A força iônica é dada pela expressão:

$$\mu = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n (c_i z_i^2) \Rightarrow \mu = \frac{1}{2} (c_1 z_1^2 + c_2 z_2^2 + \dots + c_n z_n^2) \quad (8.3)$$

Nessa equação, tem-se que:

μ = força iônica da solução; c_i = concentração analítica dos íons i ; z_i = carga dos íons i .

A teoria de Debye-Hückel leva em consideração os efeitos da interação eletrostática entre os íons em solução. Essa teoria relaciona a força iônica ao coeficiente de atividade f através da equação:

$$-\log f = A z^2 \sqrt{\mu} \quad (8.4)$$

Nessa equação, a constante (A) inclui a constante dielétrica do solvente, a temperatura absoluta, a constante de Boltzmann e o raio iônico. Para soluções aquosas, à temperatura de 25°C, a equação (8.4) é expressa por:

$$-\log f = 0,0509 z^2 \sqrt{\mu} \quad (8.5)$$

Interpretando essa equação, verifica-se que à medida que a força iônica aumenta, o coeficiente de atividade decresce, pois é fortemente afetado pela presença de outros íons em solução. Portanto, o aumento da força iônica devido ao efeito salino implica, conseqüentemente, no decréscimo do coeficiente de atividade.

O coeficiente de atividade depende das espécies iônicas, da valência, das propriedades individuais dos íons e da concentração.

Considerando as equações (5.6), (5.10) e (5.11) descritas no capítulo 5 para um sal do tipo $A_x B_y$:

$$K_{\text{pst}} = \{f_{A^{y+}} [A^{y+}]\}^x \{f_{B^{x-}} [B^{x-}]\}^y \quad (5.6)$$

$$[A^{y+}] = xS \quad (5.10)$$

$$[B^{x-}] = yS \quad (5.11)$$

Substituindo-se as equações (5.10) e (5.11) na equação (5.6), encontra-se a equação (8.6) que relaciona a constante do produto de solubilidade com o coeficiente de atividade e a solubilidade:

$$K_{\text{ps}} = (f_{A^{y+}})^x (f_{B^{x-}})^y (x^x y^y) S^{(x+y)} \quad (8.6)$$

Levando em consideração que (K_{ps}) é constante e que (f) decresce com o efeito salino, ou seja, quando μ cresce, a solubilidade (S) deve aumentar a fim de que (K_{ps}) permaneça constante. A Tabela 8.6 a seguir mostra a influência do efeito salino causado pela presença de nitrato de potássio sobre a solubilidade do cloreto de prata (a 25°C).

O efeito salino aumenta acentuadamente com aumento da valência dos íons dos precipitados. Esse efeito depende também da natureza do eletrólito.

Tabela 8.6

Solubilidade do AgCl em solução de KNO_3 a 25°C				
Efeito Salino sobre a Solubilidade do AgCl				
C_{KNO_3} (mol L ⁻¹)	0,0	0,001	0,005	0,01
s_{AgCl} (mol L ⁻¹)	$1,278 \times 10^{-5}$	$1,325 \times 10^{-5}$	$1,385 \times 10^{-5}$	$1,427 \times 10^{-5}$

Fonte: KOLTHOFF, I.M. & SANDELL, E.B. Textbook of Quantitative Inorganic Analysis, 3ª Ed., USA: Macmillan Company, 1962.

A Figura 8.4 mostra a influência de eletrólitos sobre a solubilidade do sulfato de bário. Duas observações podem ser feitas a partir da figura: 1) aumentos da concentração do eletrólito resultam em aumentos da solubilidade do precipitado; 2) quanto maior a carga dos íons do eletrólito, maior a influência sobre a solubilidade.

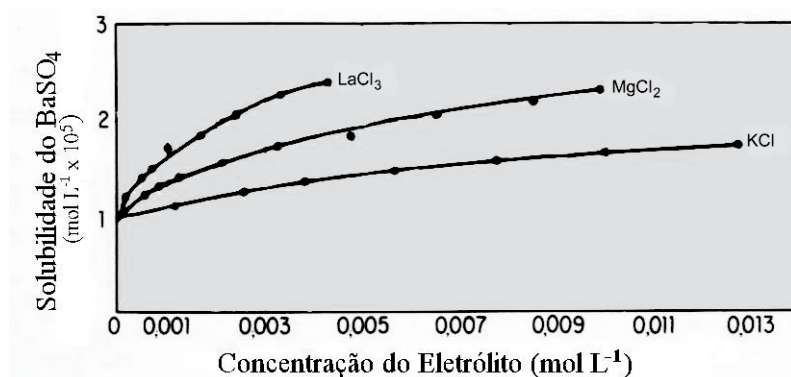


Figura 8.4 – Influência de eletrólitos sobre a solubilidade do sulfato de bário.

Fonte: BROWN, G. H. & SALLEE, E.M. Química Cuantitativa. Barcelona: Editorial Reverté, S.A., 1967.

A Tabela 8.7 mostra que o efeito salino depende da carga dos íons, pois os coeficientes de atividade de íons com cargas múltiplas são mais afetados por variações das concentrações de eletrólitos que os íons de carga simples.

Tabela 8.7

Influência da carga dos íons do eletrólito sobre efeito salino		
Concentração de KNO ₃ (mol L ⁻¹)	Solubilidade do AgCl (mol L ⁻¹)	Solubilidade do BaSO ₄ (mol L ⁻¹)
0,005	1,39 x 10 ⁻⁵	1,42 x 10 ⁻⁵
0,010	1,43 x 10 ⁻⁵	1,63 x 10 ⁻⁵

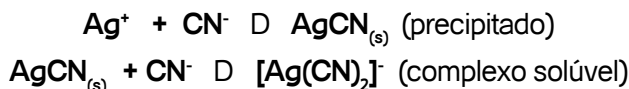
Adaptação da tabela III de KOLTHOFF, I.M. & SANDELL, E.B. Textbook of Quantitative Inorganic Analysis, 3ª Ed., USA: Macmillan Company, 1962.

O efeito do íon comum é contrabalançado pelo efeito salino. O aumento da concentração do precipitante é parcialmente compensado pelo efeito salino e esse é o motivo pelo qual um grande excesso de precipitante deve ser evitado.

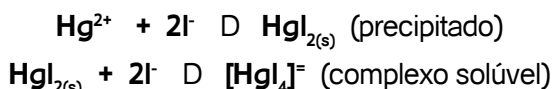
2.10.3 Efeito da Formação de Complexos

A solubilidade de um precipitado pode ser aumentada pela presença de um íon que reaja com o cátion ou o ânion do precipitado, formando um complexo solúvel. Isso ocorre com precipitados que tendem a formar complexos na presença de grande excesso de um íon comum ao precipitado.

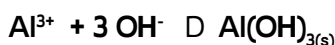
Um exemplo desse efeito sobre a solubilidade ocorre com o cianeto de prata precipitado em condições de excessiva adição do precipitante:



Inicialmente, a adição do precipitante favorece a precipitação, pois provoca um decréscimo da solubilidade devido ao efeito do íon comum. Com a progressiva adição do precipitante, a solubilidade do precipitado cresce pelo efeito da formação de complexos. Outro exemplo é ilustrado pelo comportamento do iodeto de mercúrio em excesso de íons iodeto:



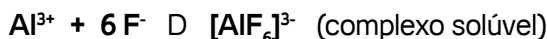
A diminuição da solubilidade pelo efeito da formação de complexos solúveis pode ocorrer também na presença de um íon não comum ao precipitado. O hidróxido de alumínio é muito insolúvel ($K_{ps} = 3 \times 10^{-34}$), e, portanto, forma-se facilmente numa solução de íons Al^{3+} em meio alcalino:



Em excesso de íons OH^- forma-se o complexo solúvel $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$:



Entretanto, na presença de íons fluoreto, um íon não comum ao precipitado, forma-se o hexafluoreto de alumínio, um complexo solúvel e muito estável que evita a separação quantitativa do alumínio por precipitação:



A Tabela 8.8, a seguir, reporta a influência da concentração do cloreto de sódio sobre a solubilidade do cloreto de prata.

Tabela 8.8

Efeito do Íon Comum e Efeito da Formação de Complexos						
sobre a Solubilidade do AgCl	0,0	0,036	0,088	0,35	0,5	0,9
$s_{\text{AgCl}} \text{ (mol L}^{-1}\text{)}$	$1,3 \times 10^{-5}$	$1,9 \times 10^{-6}$	$3,6 \times 10^{-6}$	$1,7 \times 10^{-5}$	$2,8 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10^{-4}$
Efeito do Íon Comum (S decresce)			Efeito da Formação de Complexos (S cresce)			

Adaptação das tabelas X e XI de KOLTHOFF, I.M. & SANDELL, E.B. Textbook of Quantitative Inorganic Analysis, 3ª Ed., USA: Macmillan Company, 1962.

O aumento da solubilidade devido ao efeito da formação de complexos é comum para os hidróxidos anfóteros como o $\text{Al}(\text{OH})_3$ e o $\text{Zn}(\text{OH})_2$, os quais na presença de excesso de íons OH^- se redissolvem formando, respectivamente, os íons complexos aluminato e zincato solúveis.

A Figura 8.5 refere-se aos efeitos da concentração de KCl sobre a solubilidade do AgCl.

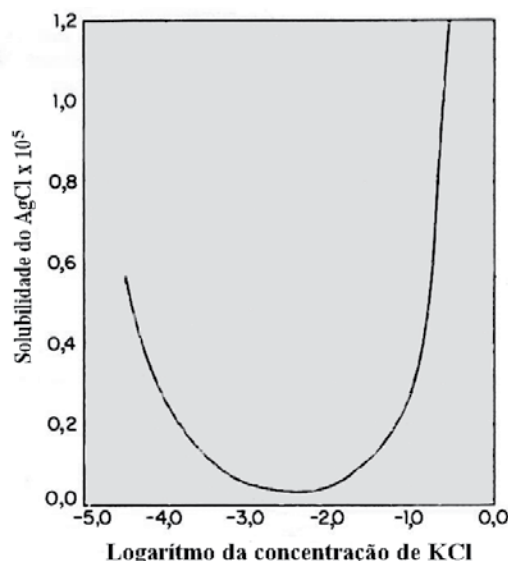


Figura 8.5 – Solubilidade do cloreto de prata em soluções de cloreto de potássio (efeito do íon comum e efeito da formação de complexos).

Fonte: SKOOG, D.A. & WEST, D. M. Fundamentos de Química Analítica. Barcelona: Editorial Reverté, 1976.

A solubilidade de certos sais pouco solúveis é afetada pela hidrólise do ânion. Para alguns sais, a concentração de íons hidroxilo provenientes da hidrólise é mais significativa que a concentração derivada da dissociação da água.

Na Figura 8.5 e na Tabela 8.8 pode ser verificado que inicialmente a adição de excesso do precipitante favorece a precipitação devido ao efeito do íon comum. Entretanto, uma progressiva adição do precipitante aumenta a solubilidade em virtude da formação de complexos solúveis.

2.10.4 Efeito da Concentração de Íons Hidrogênio

A solubilidade da maioria dos precipitados de importância em análise quantitativa é afetada pela variação da concentração de íons H^+ ou de íons OH^- . Se o ânion do sal pouco solúvel derivar-se de um ácido forte, a influência do pH sobre a solubilidade é similar ao efeito salino. Tomando como exemplo o cloreto de prata cujo ânion é derivado do ácido clorídrico, um ácido forte:

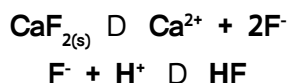


Isso significa que, em meio ácido, a solubilidade do sal decresce. Se o sal pouco solúvel for derivado de um ácido fraco (ou base fraca), o efeito depende da constante de dissociação do ácido (ou da base) e da constante do produto de solubilidade do sal. Há dois tipos de influência do pH:

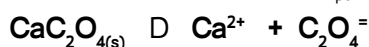
1º) Efeito do íon comum: $Mg(OH)_{2(s)} \rightleftharpoons Mg^{2+} + 2OH^-$

Nesse caso, a solubilidade diminui com aumento da concentração de íons OH^- , pois o equilíbrio desloca-se para a esquerda.

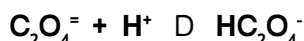
2º) Ânions ou cátions do precipitado que reagem com H^+ ou OH^- : seja o sal CaF_2 , um sal do ácido HF, cuja solubilidade aumenta com a acidez:



Pelo Princípio de L^e Châtelier pode ser previsto que um aumento da concentração de íons H⁺ resulta em aumento da concentração de HF e redução da concentração do íon fluoreto. No entanto, a diminuição da concentração de fluoreto é compensada pelo deslocamento do equilíbrio para a direita implicando em aumento da solubilidade. Do mesmo modo, em uma solução saturada de oxalato de cálcio, sal pouco solúvel ($K_{ps} = 1,7 \times 10^{-9}$):



A adição de íons H⁺ resulta em aumento da solubilidade do precipitado:



Na Tabela 8.9, é apresentado o efeito da concentração de íons hidrogênio sobre a solubilidade do BaSO₄ em meio nítrico.

Tabela 8.9

Efeito da concentração de HNO ₃ sobre a solubilidade do BaSO ₄					
Efeito da [H ⁺] sobre a Solubilidade					
C _{HNO₃} (mol L ⁻¹)	0,05	0,1	0,5	1,0	2,0
s _{BaSO₄} (mg L ⁻¹) a 19°C	0,9	1,2	3,9	7,7	11,9

Adaptação da tabela XII de KOLTHOFF, I.M. & SANDELL, E.B. Textbook of Quantitative Inorganic Analysis, 3^a Ed., USA: Macmillan Company, 1962.

2.10.5 Efeito da Temperatura

Em geral, a solubilidade da maioria dos precipitados aumenta com a elevação da temperatura. Isso significa que o calor requerido para afastar as moléculas de soluto é maior que o calor desprendido pela solvatação do soluto. Assim, o processo de dissolução ocorre por absorção de calor.



A Tabela 8.10 ilustra o efeito da temperatura sobre a solubilidade do BaSO₄ em diferentes concentrações de HNO₃. Observa-se um aumento significativo da solubilidade quando a temperatura é elevada, mas esse efeito é atenuado à medida que a concentração do ácido torna-se maior.

Geralmente, a lavagem dos precipitados deve ser efetuada a quente. No entanto, precipitados que não são suficientemente insolúveis devem ser lavados à temperatura ambiente.

Tabela 8.10

Efeito da temperatura sobre a solubilidade do BaSO_4 em diferentes concentrações de HNO_3					
Efeito da $[\text{H}^+]$ sobre a Solubilidade					
CHNO_3 (mol L ⁻¹)	0,05	0,1	0,5	1,0	2,0
sBaSO ₄ (mg L ⁻¹) a 19oC	0,9	1,2	3,9	7,7	11,9
sBaSO ₄ (mg L ⁻¹) a 100oC	7,7	-	26,5	41,6	-

Fonte: KOLTHOFF, I.M. & SANDELL, E.B. Textbook of Quantitative Inorganic Analysis, 3ª Ed., USA: Macmillan Company, 1962.

A solubilidade de alguns sais não é praticamente afetada, enquanto que para outros pode decrescer por elevação da temperatura, caso do sulfato de lítio e do carbonato de cálcio, como pode ser verificado na Tabela 8.11 a seguir.

Tabela 8.11

Efeito da temperatura sobre a solubilidade de diversos sais o da temperatura sobre a solubilidade de diversos sais				
Efeito da Temperatura sobre a Solubilidade (g/100g)				
Sal	20°C	40°C	50°C	100°C
PbCl_2	0,99	1,45	1,70	3,34
$\text{Sr}(\text{OH})_2$	0,69	1,50	2,18	24,2
Ag_2SO_4	0,79	0,98	1,08	1,41
Li_2SO_4	34,2	32,8	32,5	29,9
CaCO_3	$6,5 \times 10^{-3}$	$4,4 \times 10^{-3}$	$3,8 \times 10^{-3}$	-

A influência da temperatura sobre a solubilidade do cloreto de prata, do cloreto de tálio e do sulfato de chumbo é apresentada na Figura 8.6. Observa-se que a solubilidade do cloreto de prata é a mais afetada por acréscimos de temperatura.

A dissolução da maioria dos sais ocorre com absorção de calor, ou seja, o processo é endotérmico. Isso ocorre quando a energia reticular é maior que a energia de hidratação.

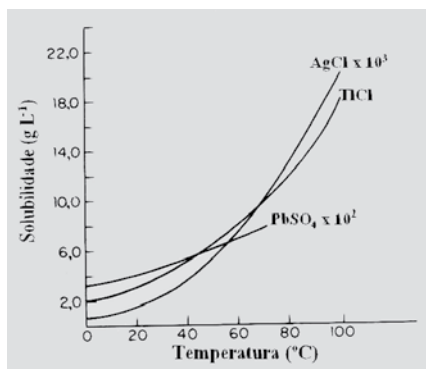


Figura 8.6 - Influência da temperatura sobre a solubilidade do AgCl , TlCl e do PbSO_4 .

Fonte: SKOOG, D.A. & WEST, D. M. Fundamentos de Química Analítica. Barcelona: Editorial Reverté, 1976.

2.10.6 Efeito do Solvente

Em geral, a solubilidade de compostos inorgânicos é muito menor em solventes orgânicos (álcool, éter, acetona, etc.) do que em água pura. Por exemplo, a solubilidade do CaSO_4 em álcool etílico 50% é tão pequena que a precipitação quantitativa de cálcio pode ser feita nesse meio. No entanto, a adição de solventes orgânicos causa a precipitação de sais interferentes.

Na Tabela 8.12 é apresentado o efeito do etanol sobre a solubilidade do oxalato de cálcio.

Tabela 8.12

Efeito do etanol sobre a solubilidade do CaC_2O_4				
Solubilidade de CaC_2O_4 em Álcool Etilico				
% Álcool Etilico	0	13,6	23,8	41,0
Solubilidade	0,208	0,044	0,014	0,0029

Fonte: SKOOG, D. A. & WEST, D. M. Fundamentos de Química Analítica. Barcelona: Editorial Reverté, 1976.

Muitas vezes são empregados solventes orgânicos em processos de separação analítica. Por exemplo, o cloreto de lítio pode ser separado dos cloretos de sódio e de potássio, pois é solúvel em álcool amílico, mas NaCl e KCl são insolúveis. Em geral, o efeito do solvente sobre a solubilidade aumenta com aumento da valência do cátion ou do ânion do precipitado. Por exemplo, o efeito de etanol sobre BaSO_4 é muito maior que sobre KClO_4 .

A Tabela 8.13 mostra o efeito do etanol, do metanol e da acetona sobre a solubilidade de quatro sais.

Tabela 8.13

Efeito de solventes sobre a solubilidade de alguns sais				
Efeito do Solvente sobre a Solubilidade (g/100g) (18°C - 25 °C)				
Sal	Água (20°C)	Etanol	Metanol	Acetona
AgNO_3	222	2,1	3,8	0,44
BaBr_2	104	3,6	41	0,026
LiI	165	250	343	43
HgCl_2	6,6	47	67	141

Adaptação das tabelas 8 e 9 de LURIE, Ju. Handbook of Analytical Chemistry, 2ª Ed., Moscou: Mir Publishers, 1978.

2.10.7 Efeito do Tempo

A velocidade com que uma reação alcança o estado de equilíbrio é um fator importante na formação de precipitados. Muitas reações de precipitação são lentas, sendo necessários minutos ou até horas para se completarem.

A velocidade de precipitação pode ser empregada para efetuar certas separações. Um exemplo típico é a separação dos íons Ca^{2+} e Mg^{2+} . Ambos precipitam na presença de íons oxalatos. O CaC_2O_4 precipita rapidamente, porém a precipitação do MgC_2O_4 é muito lenta, sendo possível a separação

Em geral, a solubilidade de sais pouco solúveis em água é ainda menor na presença de solventes orgânicos miscíveis em água.

quantitativa desses íons, filtrando-se o CaC_2O_4 logo após a adição do agente precipitante e deixando-se a solução em repouso por algumas horas (digestão por cerca de 8 horas) para completa precipitação do MgC_2O_4 .

3. Análise Gravimétrica por Volatilização: Determinação Gravimétrica de Água Higroscópica

Nos métodos gravimétricos por volatilização o analito ou os seus produtos de decomposição são volatilizados numa temperatura apropriada. Caracterizam-se, portanto, em mudança do estado físico resultando na formação de gás ou vapor. Existem dois métodos de determinação: o método indireto e o método direto.

O *método indireto* consiste na volatilização do material volátil que não é coletado, mas o teor do analito é indiretamente determinado a partir da perda de massa sofrida pelo material original. A determinação de umidade, a calcinação de calcários para determinação de carbonatos, a calcinação de resíduos para liberação de sais amoniacais, são exemplos desse método.

O método conhecido como *método direto* consiste em coletar e pesar a substância volatilizada. É um método mais específico e menos sujeito a erros, sendo muito utilizado na determinação de nitrogênio pelo Método de Kjeldahl através da volatilização de amônia. É também muito empregado na purificação de iodo por sublimação e na separação de compostos orgânicos por destilação fracionada.

3.1 Tipos de Água nos Sólidos

A água é encontrada numa grande variedade de compostos e materiais, podendo estar presente sob diversas formas. Dependendo do modo como está incorporada a uma substância, a água pode ser classificada como *água essencial* e *água não-essencial*. A água total presente num composto é igual ao somatório desses dois tipos de água, ou seja:

$$\text{Água total} = (\text{água essencial}) + (\text{água não-essencial})$$

3.1.1 Água Essencial

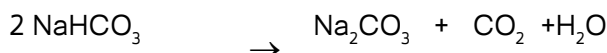
Esse tipo de água existe como parte integrante da composição estequiométrica do composto, estando incorporada através de forças químicas. Pode ser de dois tipos: *água de cristalização* e *água de constituição*.

1. Água de Cristalização ou Hidratação: incorpora-se durante a cristalização de precipitados através de ligações coordenadas e encontra-se sob a forma de H_2O . Vários precipitados cristalizam sob a forma de hidratos. São exemplos: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ e $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Como a água está ligada através de forças coordenadas fracas,

O teor de água adsorvida por sólidos é função da sua área superficial, ou seja, quanto maior a área, maior a quantidade de água adsorvida. A adsorção varia também com a umidade do ar.

pode ser facilmente removida por aquecimento. Entretanto, a temperatura na qual é eliminada depende do tipo de hidrato. Para que não haja decomposição, a estabilidade do hidrato deve ser considerada durante o aquecimento.

- 2. Água de Constituição:** esse tipo de água não está presente sob a forma de H_2O , mas por decomposição térmica do composto são liberadas moléculas de água. Contêm água de constituição:



3.1.2 Água Não-Essencial

A água não-essencial não faz parte da composição estequiométrica do composto, estando incorporada através de forças físicas. Pode ser de dois tipos: *água higroscópica* e *água ocluída*.

- 1. Água Higroscópica:** conhecida como umidade, encontra-se adsorvida na superfície das partículas. Sua presença afeta a determinação gravimétrica de outros constituintes da amostra e deve ser previamente removida por dessecação. O teor de umidade numa amostra aumenta com a área superficial e com a umidade do ar. Os processos de dessorção e adsorção são reversíveis, e, portanto, se após a secagem a amostra for exposta ao ar, sua massa aumenta rapidamente.
- 2. Água Ocluída:** compreende a água aprisionada entre as partículas ou cristais da amostra. Está sempre presente em minerais e precipitados formados por cristalização a partir de soluções aquosas e não é removida a 100°C , requerendo temperaturas mais elevadas. Por exemplo, o sal AgNO_3 funde a 208°C e possui água ocluída que só é eliminada por fusão. Dependendo da estabilidade térmica da amostra, muitas vezes a remoção completa requer intensa calcinação. Durante o aquecimento devem ser tomados cuidados para que não ocorram perdas mecânicas do material, pois a volatilização da água contida nas cavidades dos cristais pode causar decrepitação.

3.2 Métodos de Determinação de Água Higroscópica

A água higroscópica, comumente denominada de umidade, pode ser determinada através de dois métodos: *método indireto* e *método direto*.

Alimentos contendo sacarose, glicose e lactose devem ser submetidos a temperaturas de dessecação até 70°C , pois podem sofrer carbonização em temperaturas mais elevadas.

3.2.1 Método Indireto

A água eliminada durante o tratamento não é coletada e pesada, mas é determinada indiretamente pela perda de massa da amostra após o tratamento. Esse método é somente válido quando a perda de massa for devida exclusivamente à água superficial expelida. Nesses casos, é mais conveniente referir-se ao tratamento como *perda por dessecação* em vez de *determinação de água higroscópica*.

Várias técnicas são empregadas na determinação de umidade através do método indireto: *aquecimento*, *aquecimento e pressão reduzida*, *dessecação* e *dessecação a vácuo*.

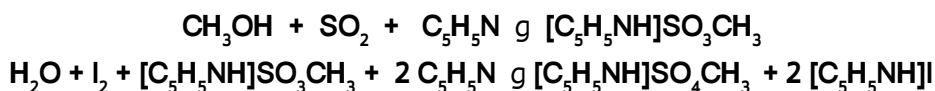
- 1. Aquecimento:** é o procedimento mais utilizado. A amostra é aquecida entre 105°C e 110°C por um determinado período de tempo até que toda a umidade seja eliminada, embora o tratamento térmico não garanta que toda umidade seja expelida. Nem sempre a amostra pode ser submetida a temperaturas mais altas, pois pode sofrer decomposição por aquecimento, caso dos fertilizantes orgânicos que só devem ser aquecidos até 65°C. A perda de massa só pode ser atribuída à água eliminada, se a amostra não contiver outras espécies voláteis (amônia, sais amoniacais, ácidos orgânicos, CO₂) que também são volatilizados durante o tratamento térmico. As silagens contêm amônia e devem ser submetidas a uma pré-secagem a 55°C. Certas amostras podem aumentar a massa se a dessecação for demorada, caso das rações com muita gordura e que podem fixar oxigênio no tratamento térmico.
- 2. Aquecimento e pressão reduzida:** se a amostra sofrer decomposição em temperaturas em torno de 100°C, o tratamento anterior não pode ser aplicado. Nesses casos, a amostra pode ser aquecida em estufa a vácuo (50 a 100 mm Hg) em temperaturas inferiores a 100°C. O procedimento dá resultados mais concordantes que o anterior, e é muito usado na determinação de umidade de frutas, vegetais, grãos, produtos agrícolas, entre outros.
- 3. Dessecação:** em contato com substâncias dessecantes, a amostra pode perder não apenas água não-essencial, mas também água essencial. Os dessecantes mais empregados são: Mg(ClO₄)₂, BaO, P₂O₅, H₂SO₄, sílica gel, CaCl₂, entre outros. O procedimento é mais lento que os anteriores.
- 4. Dessecação a vácuo:** dessecações a pressões reduzidas em torno de 10 mm Hg podem ser usadas em amostras que se decompõem ou volatilizam por aquecimento.

3.2.2 Método Direto

Através do método direto a água volatilizada é coletada, avaliando-se seu teor através de medidas de massa, volume ou alguma outra propriedade. Em alguns casos, a água não é separada da amostra, medindo-se o seu teor por alterações de propriedades físicas da amostra. Vários procedimentos são empregados na determinação de umidade pelo método direto:

O reagente de Karl Fischer é um poderoso agente dessecante e, portanto, a amostra e o reagente devem ser protegidos contra a umidade do ar.

1. A amostra é pesada, colocada num tubo de combustão previamente pesado e conectado a um tubo contendo um dessecante que fixa a água expelida durante o aquecimento. A diferença de massa do tubo pesado antes e após o aquecimento corresponde à massa de água coletada.
2. A amostra úmida pesada é colocada num sistema de destilação, sendo recoberta com tolueno (ou qualquer solvente imiscível e menos denso que a água). O balão de destilação conectado a um condensador é aquecido. Durante a ebulição, tanto a água quanto o tolueno são volatilizados, condensados e coletados num tubo graduado. Como são líquidos imiscíveis, formam-se duas camadas no tubo. A água, mais densa, sedimenta, permanecendo na camada inferior. A fácil visualização da separação entre as duas camadas permite a leitura do volume de água expelida na destilação. Esse método é muito usado na determinação de água em materiais orgânicos como óleos e alimentos.
3. Métodos químicos: um método usual, sobretudo em alimentos com baixo teor de umidade, é o método de Karl Fischer. Consiste na reação entre a água e uma mistura contendo iodo, dióxido de enxofre e piridina e um solvente orgânico (o metanol é muito usado). O dióxido de enxofre reage com metanol, formando-se um éster que é oxidado pelo iodo produzindo metil sulfato. As seguintes reações ocorrem:



O I_2 é reduzido a iodeto na presença de água e a reação é finalizada quando toda água contida na amostra for consumida.

4. **Métodos físicos simples:** o índice de refração e a densidade são medidas físicas muito usadas na determinação do teor de água, sobretudo em amostras de xaropes de açúcares e alcoóis.
5. **Métodos instrumentais:** certas propriedades elétricas tais como, constante dielétrica e condutividade elétrica são alteradas na presença de água, sendo, portanto, usadas em sua determinação. Os equipamentos empregados na determinação são calibrados com amostra de umidade conhecida. Métodos mais sofisticados podem ser utilizados, tais como a ressonância magnética nuclear (RMN) e métodos baseados na radiação infravermelha, muito empregados na determinação de umidade em grãos.

Atividades de avaliação



1. Uma solução contém os íons Al^{3+} , Fe^{3+} , K^+ e NH_4^+ . O pH é ajustado de modo que ao adicionar hidróxido de amônio, precipitam $\text{Fe}(\text{OH})_3$ e $\text{Al}(\text{OH})_3$. Após a remoção da água-mãe, verifica-se que os precipitados estão contaminados com K^+ e NH_4^+ . Identifique os tipos de contaminação que ocorreram nessa análise.
2. Calcule a solubilidade de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ numa solução mantida a pH 6,0 ($K_{\text{ps}} = 2,0 \times 10^{-17}$). **Resposta:** $2,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$.
3. Mistura-se $1,0 \times 10^{-4}$ mols de AgNO_3 , $1,0 \times 10^{-4}$ mols de K_2CrO_4 e $1,0 \times 10^{-4}$ mols de KCl e dilui-se a 1,0L de água. a) Que precipitado(s) é(são) formado(s)? b) Que concentração de Ag^+ permanece em solução após o equilíbrio ser estabelecido? **Resposta:** a) AgCl ; b) $1,25 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.
4. 1,2736g de uma amostra contendo enxofre é tratada adequadamente, obtendo-se 0,2321g de BaSO_4 . Calcule a % de SO_3 na amostra. **Resposta:** 6,25%.
5. Tendo-se a seguinte equação não balanceada: $\text{FeCl}_3 + \text{AgNO}_3 \rightarrow \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{AgCl}$, calcule: a) massa de Fe^{3+} produzida por mmol de AgCl ; b) massa de AgCl obtida ao misturar-se 0,7000g de FeCl_3 dissolvido com 0,6000g de AgNO_3 ; c) Quanto do reagente em excesso permanece sem reagir? **Resposta:** a) $18,62 \times 10^{-3} \text{ g/mmol}$; b) 0,5016 g; c) 0,5108 g.
6. Nitrogênio em 0,5000 g de um material orgânico é convertido a NH_4SO_4 por digestão com H_2SO_4 . Os íons NH_4^+ são precipitados como $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ e o precipitado é calcinado obtendo-se 0,1756 g de Pt. Qual a % de nitrogênio nessa amostra? **Resposta:** 5,04%.
7. 1,1050 g de uma amostra de um meteoro foi dissolvida em ácido, adicionando-se dimetilglioxima em excesso. Após filtração e dessecação, o precipitado pesou 0,5527 g. Calcule a % de níquel no meteoro. **Resposta:** 10,17%.
8. Cálcio em 200,00 mL de uma amostra de água foi analisado por precipitação como CaC_2O_4 . O precipitado, após filtração e lavagem, foi calcinado num cadinho pesando 26,6002 g. Após calcinação obteve-se uma massa de 26,7134 g de precipitado. Calcule a massa de Ca em 100,00 mL de água. **Resposta:** 0,0405 g/100 mL.
9. Uma amostra contendo fósforo e pesando 0,2711g é tratada adequadamente, obtendo-se 1,1682 g de $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$ como precipitado. Qual a % de P e P_2O_5 nessa amostra? **Resposta:** 7,11%; 16,30%.
10. Um minério de ouro é analisado quanto ao teor de Mn convertido na análise a Mn_3O_4 . Pesa-se 1,5200g de amostra e, após análise, obtém-se 0,1260 g de precipitado. Qual a % de Mn e Mn_2O_3 no minério? **Resposta:** 5,97%; 8,58%.

11. Sacarina pode ser determinada gravimetricamente por conversão de sulfato e precipitação de BaSO_4 . Uma amostra pesando 100,0 g é tratada como descrito acima, obtendo-se 0,02227 g de precipitado. Determine: a) % de sacarina; b) mg de sacarina por 100,0 g de amostra. **Resposta:** 0,018%; 17,58 mg/100,0 g. $\text{C}_7\text{H}_6\text{NO}_3\text{S}$ oxidação $\text{SO}_4^{2-} + \text{outros produtos}$; $\text{SO}_4^{2-} + \text{Ba}^{2+} \rightarrow \text{BaSO}_4$
12. 0,1799 g de um composto orgânico foi queimado em atmosfera de O_2 . CO_2 produzido foi coletado em solução de Ba(OH)_2 . Calcule a % de carbono na amostra sabendo que foram formados 0,5613 g de BaCO_3 . **Resposta:** 18,95%.
13. 0,2356g de uma amostra contendo apenas NaCl e BaCl_2 após analisada resulta em 0,4637 g de AgCl. Calcule a % de NaCl e BaCl_2 nessa amostra. **Resposta:** 55,00%; 45,00%.
14. Num cadinho de platina pesando 18,0671 g colocou-se uma porção de argila para determinar água higroscópica e perdas por calcinação. Após tratamento térmico os seguintes resultados foram obtidos:
- | | |
|---|-----------|
| Massa do cadinho e amostra úmida | 19,0533 g |
| Massa do cadinho e amostra seca a 105 °C..... | 19,0344 g |
| Massa do cadinho e amostra calcinada a 1000 °C..... | 18,8953 g |
- Determine a % de umidade e as perdas por calcinação dessa amostra de argila. **Resposta:** 1,92%; 4,48%.

Referências



- ALEXÉEV, V. Análise quantitativa. Porto: Livraria Lopes da Silva – Editora, 1983.
- BACCAN, N.; ANDRADE, S. C.; GODINHO, O. E. S.; BARONE, S. C. Química analítica quantitativa elementar. 3ª ed., S. Paulo: Editora Edgar Blucher Ltda., 2001.
- BARD, A. J. Equilíbrio químico. Madrid: Ediciones Del Castillo, 1970.
- BRAUN, R. D. Introduction to Chemical Analysis. Cingapura: McGraw-Hill Book Co, 1985.
- BROWN, G. H.; SALLEE, E.M. Química Cuantitativa. Barcelona: Editorial Reverté, S.A., 1967.
- CHRISTIAN, G. D. Analytical chemistry. 6ª ed., USA: John Wiley & Sons, Inc., 2004.
- DAY JR. R.A; UNDERWOOD, A.L. Quantitative analysis. 6ª ed., New Jersey: Prentice-Hall International, 1991.
- ECKSCHLAGER, M. Errors, measurement and results in chemical analysis. Grã-Bretanha: Van Nostrand Reinhold Company Ltd., 1972.

- FLASCHKA, H. A. EDTA titrations- an introduction to theory and practice. Londres: Pergamon Press, 1967.
- FRITZ, J. S.; SCHENK, G. H. Quantitative analytical chemistry. USA: Allyn and Bacon Inc., 1987.
- GONÇALVES, M. de L.S.S. Métodos instrumentais para análise de soluções. 4ª ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2001.
- HARRIS, D. C. Quantitative chemical analysis. 4a ed., USA: W. H. Freeman and Company, 1995.
- VOGEL, A. I. Análise química quantitativa. 5a ed., Rio de Janeiro: LTC, Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., 1992.
- KOLTHOFF, I.M.; SANDELL, E.B. Textbook of quantitative inorganic analysis. 3ª ed., USA: Macmillan Company, 1967.
- LAITINEN, H.A.; HARRIS, W.E. Chemical analysis. 2ª ed.; 2ª ed., Tóquio: McGraw-Hill Book Inc., 1975.
- OHLWEILER, O. A. Química analítica quantitativa. Vol. 2, 4ª ed., Rio de Janeiro: LTC, Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., 1985.
- PIETRZYK, D. J.; FRANK, C. W. Química analítica. 2ª ed., México: Nueva Interamericana, S.A., 1983.
- RINGBON, A. Formación de complejos en química analítica. 1ª ed. española, Madrid: Editorial Alhambra, 1979.
- SKOOG, D.A.; WEST, D. M. Fundamentos de química analítica. Barcelona: Editorial Reverté, 1976.
- SKOOG, D.A.; WEST, D. M.; HOLLER, F.J.; CROUCH, S. R. Analytical chemistry. An introduction. 7ª ed., USA: Saunders College Publishing, 2000.
- SKOOG, D.A.; WEST, D. M.; HOLLER, F.J.; CROUCH, S. R. Fundamentos de química analítica. Tradução da 8ª ed., S. Paulo: Cengage Learning, 2009.

Sobre a autora

Nadja Maria Sales de Vasconcelos: Nascida em Fortaleza, Nadja Maria Sales de Vasconcelos é química industrial e engenheira química formada pela Universidade Federal do Ceará (UFC). Concluiu o Curso de Especialização em Química dos Elementos Menos Comuns do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica (DQOI) da UFC e obteve os títulos de Mestre em Química Analítica e de Doutora em Ciências pela Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). Em 2002 concluiu o Curso de Aperfeiçoamento em Capacitação de Tutores, Modalidade de Educação à Distância, pela Universidade Federal do Paraná (UFPR). Iniciou a carreira docente no Colégio Estadual Paulo VI e no magistério superior as atividades foram iniciadas na Universidade de Fortaleza (UNIFOR), onde exerceu as categorias funcionais de professora colaboradora, assistente e titular. As atividades docentes na UFC foram iniciadas no DQOI, lecionando a disciplina de Química Geral. Em 1983 ingressou como docente no Departamento de Química Analítica e Físico-Química (DQAFQ) da UFC, aposentando-se em 1997. Através de concurso público ingressou em 1998 no Departamento de Física e Química da Universidade Estadual do Ceará (UECE), onde exerce atividades didáticas e de pesquisa. A autora tem lecionado diversas disciplinas de Química Analítica, além de desenvolver projetos de pesquisa: determinações analíticas por métodos clássicos e instrumentais em plantas medicinais, minérios e frutos regionais; monitoramento dos parâmetros físicos, químicos e microbiológicos em águas; determinação de açúcares por métodos cromatográficos e espectrofotométricos. Os projetos de pesquisa executados atualmente inserem-se na área de Química Ambiental, envolvendo a análise de água, além do gerenciamento de resíduos químicos laboratoriais gerados nas atividades didáticas e de pesquisa. A autora tem publicado trabalhos científicos e apresenta regularmente comunicações em eventos científicos. Integrando a Coleção Magister, Edições Demócrito Rocha, publicou três livros em 2004: Química da Atmosfera (autora), Práticas de Química (co-autora) e Água e Alimentos - Química e Biotecnologia (co-autora). Outras produções bibliográficas foram produzidas sob a forma de apostilas e manuais didáticos. Além das atividades de ensino e pesquisa tem ocupado cargos e funções administrativas: sub-chefe do Departamento de Química (UNIFOR, 1985/87); coordenadora do Curso de Especialização em Métodos Instrumentais de Análise (UFC, 1991/97); sub-chefe do departamento (UFC, 1995/97); representante do DQAFQ no Conselho do Centro de Ciências (1993/95); vice-coordenadora do Curso de Licenciatura em Química (UECE, 2000/04); vice-diretora do Centro de Ciências e Tecnologia (UECE, 2004/08); representante do Centro de Ciências e Tecnologia da UECE no Conselho Universitário – CONSU (2004/08) e no Conselho

de Ensino, Pesquisa e Extensão – CEPE (2004/08). Mediante portarias da Administração Superior da UECE integrou várias comissões e comitês. Atualmente é membro do Comitê Interno de Biossegurança da UECE, Representante Docente de Graduação Regular do Centro de Ciências e Tecnologia no CEPE (UECE, membro suplente, biênio 2010/2012), representante da UECE na Comissão Interinstitucional de Educação Ambiental - CIEA e Conselheira do Conselho Estadual do Meio Ambiente – COEMA. Ao longo da vida acadêmica tem orientado monografias de especialização e de graduação, bolsistas de iniciação científica, monitores e estagiários. Em eventos científicos tem ministrado cursos, proferido seminários e palestras e participado em mesas-redondas versando sobre temas relacionados à Química Analítica e Química Ambiental. Na UFC participou em exames vestibulares como membro da banca de correção da prova de química. Tem integrado comissões e bancas examinadoras de concursos públicos para seleção de professor universitário, avaliação para a progressão funcional e estágio probatório de docentes, bancas examinadoras de dissertações de mestrado, monografias de especialização e de graduação. Foi vice-secretária geral da Diretoria Regional do Ceará da Sociedade Brasileira de Química (SBQ) e atuou como Diretora Técnico-Científica da Associação Brasileira de Química (ABQ). A convite da Fundação Cearense de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico (FUNCAP) em 2001, 2002 e 2003 e da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia (FAPESB) em 2008, desenvolveu trabalhos de consultoria ad hoc na avaliação de projetos de pesquisa. Foi agraciada com diplomas de Honra ao Mérito e Menção Honrosa: Honra ao Mérito pela co-orientação de um trabalho de iniciação científica (XIX Encontro Nacional de Estudantes de Química/ENEQUI, 2000); Honra ao Mérito - Modalidade Acadêmica, pelo Conselho Regional de Química - 10ª Região – CE, 2003; Menção Honrosa da Pró-Reitoria de Pós-Graduação e Pesquisa da UECE 2000, 2004, 2006 e 2008 pela orientação de trabalhos de iniciação científica premiados respectivamente, nas V, IX, XI e XIII Semanas Universitárias da UECE; Mérito pela União dos Escoteiros do Brasil, Região Ceará e o 8º Grupo de Escoteiros do Ar Sargento Rômulo Tavares, em virtude da parceria estabelecida na 13ª Reunião Anual da SBPC Jovem, realizada em 2005 na UECE; Menção Honrosa em 2006 no XLVI Congresso Brasileiro de Química pela orientação de um trabalho de iniciação científica. Desde maio de 2009 é membro da Academia Cearense de Química ocupando a Cadeira 2, tendo como patrono Fritz Feigl, um grande vulto no campo da Química Analítica.



Química

Fiel a sua missão de interiorizar o ensino superior no estado Ceará, a UECE, como uma instituição que participa do Sistema Universidade Aberta do Brasil, vem ampliando a oferta de cursos de graduação e pós-graduação na modalidade de educação a distância, e gerando experiências e possibilidades inovadoras com uso das novas plataformas tecnológicas decorrentes da popularização da internet, funcionamento do cinturão digital e massificação dos computadores pessoais.

Comprometida com a formação de professores em todos os níveis e a qualificação dos servidores públicos para bem servir ao Estado, os cursos da UAB/UECE atendem aos padrões de qualidade estabelecidos pelos normativos legais do Governo Federal e se articulam com as demandas de desenvolvimento das regiões do Ceará.



UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CEARÁ

