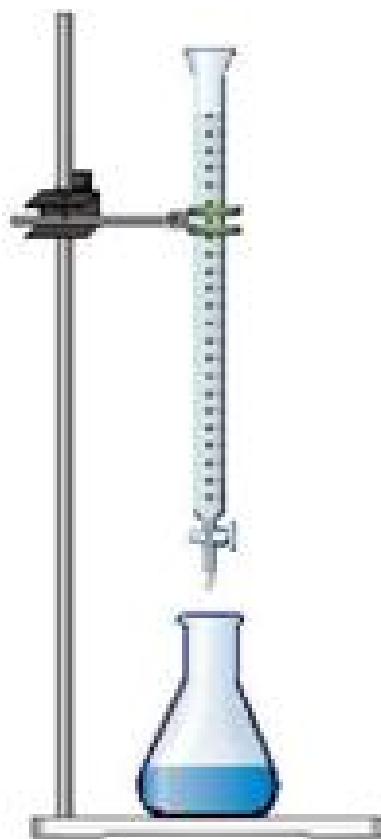


CENTRO ESTADUAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA PAULA SOUZA – CEETEPS

Etec “TRAJANO CAMARGO”



TÉCNICO EM QUÍMICA

Análise Química Quantitativa
AULAS PRÁTICAS - 2º CICLO
Prof. Dr. Ricardo Francischetti Jacob

Limeira - São Paulo
2009

INTRODUÇÃO

O curso de Análise Química Quantitativa será realizado por meio de aulas teóricas, trabalhos práticos em laboratório, visando à aprendizagem e familiarização do estudante com as técnicas básicas da análise quantitativa e a compreensão dos fundamentos teóricos em que as mesmas se baseiam.

O trabalho em laboratório será realizado em grupo de no máximo cinco estudantes e envolverá a determinação da concentração ou quantidade de matéria desconhecida em espécies, utilizando métodos básicos e rotineiros. Os resultados serão avaliados dentro dos limites de erro pertinentes aos diferentes métodos empregados.

Este curso apresenta, portanto, características acentuadamente experimentais que exigirão do estudante dedicação, interesse, cuidado, atenção e, especialmente, uma atividade no laboratório cuidadosamente planejada.

Aconselha-se o estudante planejar previamente o procedimento da aula de laboratório antes de iniciar sua execução, a fim de facilitar o aprendizado e utilizar adequadamente o tempo destinado às aulas práticas.

É importante dispor de um caderno de anotações de laboratório. Todos os dados, observações, cálculos, e questionamentos devem nele ser anotados direta e organizadamente. Esse procedimento facilitará a elaboração dos relatórios.

Cada grupo de estudantes, em cada experiência, trabalhará com um conjunto de materiais necessário para a realização das análises. Esses materiais deverão ser entregues ao término de cada aula em devidas condições de limpeza e ordem. Qualquer acidente que, porventura, venha ocorrer deverá ser comunicado diretamente ao professor.

No início de cada aula prática serão fornecidas orientações, ou até mesmo alterações de texto, a fim de propiciar melhor compreensão do assunto no contexto da Disciplina.

REGRAS DE SEGURANÇA

O trabalho que se realiza em aulas práticas de Laboratório de Química requer, ao lado de grande dedicação e interesse, muito cuidado e atenção.

Para facilitar esse trabalho e evitar eventuais acidentes no laboratório fornece-se, a seguir, algumas instruções que, devidamente observadas, conduzirão a bons resultados, a saber:

- I. Evite o desperdício de reagentes, material, gás, luz, água e água destilada.
- II. Tome o máximo cuidado para não contaminar os reagentes. Não retorná-los aos vidros primitivos, mesmo que não tenham sido usados; coloque os sólidos em um recipiente especial para refugos químicos. Os inflamáveis devem ser colocados em um recipiente a prova de fogo que será esvaziado no final de cada jornada de trabalho.
- III. Use sempre água destilada ou deionizada ao preparar uma solução ou uma diluição.
- IV. O material de vidro deve ser lavado após sua utilização. Em geral, lava-se com água comum e depois com água destilada; quando necessário, usa-se sabão ou detergente e, em certos casos, solução alcoólica de KOH, solução sulfocrômica.
- V. Lubrifique os tubos de vidro, termômetros, outros, antes de inseri-los em rolha. Proteja as mãos com luvas apropriadas ou enrole a peça de vidro em uma toalha nessa operação.
- VI. Quando utilizar aquecimento, faça-o de maneira adequada, pois, caso contrário, o conteúdo poderá ser lançado para fora do recipiente que o contém, provocando acidentes com perdas que inutilizam por completo a análise em andamento. As substâncias inflamáveis não devem ser aquecidas em fogo direto, utilize chapa elétrica ou manta de aquecimento.
- VII. Sempre que estiver procedendo ao aquecimento de material de vidro ou de porcelana, conserve o rosto afastado, a fim de evitar que, pela quebra acidental, venha ocorrer acidente grave, principalmente para os olhos.
- VIII. Nunca dirija a abertura de frascos contra si ou outrem, dirija-o para dentro da capela.

- IX. Todas as operações onde há desprendimento de gases tóxicos ou irritantes devem ser executadas na capela, assim como evaporação de soluções ácidas, amoniacais, ataques de amostras, entre outras. As substâncias tóxicas devem ser manipuladas na capela e, se as mesmas forem voláteis, use máscara adequada.
- X. Use sempre óculos de proteção ao trabalhar no laboratório.**
- XI. Jamais trabalhe com substâncias das quais não conheça todas as propriedades. Nesse caso, recomenda-se que o estudante consulte, em bibliografia, as propriedades das substâncias desconhecidas, bem como sua toxicidade e os cuidados que devem ser tomados.
- XII. É indispensável tomar o maior cuidado possível quando se trabalha com ácidos, em particular com ácido sulfúrico concentrado. Sempre adicione ácidos à água, e nunca água em ácidos.
- XIII. Ácidos e bases concentrados atacam a pele e os tecidos, deve-se, pois, usá-los com todo o cuidado, principalmente na neutralização de um com o outro, evitando reações violentas. Preste a máxima atenção a qualquer operação onde haja aquecimento ou que reaja violentamente.
- XIV. Apague os bicos de Bunsen e maçaricos quando não os estiver usando. Lembre-se sempre que frascos que contenham líquidos inflamáveis, devem ser afastados das proximidades do local de trabalho.
- XV. Não brinque com produtos químicos. Nunca cheire, abruptamente, o conteúdo de qualquer frasco, pois pode tratar-se de substância tóxica.
- XVI. Não pipete quaisquer líquidos com a boca, use aparelhos apropriados, pois poderão ser cáusticos ou venenosos.
- XVII. Ao executar um trabalho que requer aquecimento, controle, atentamente, a sua temperatura e pressão. Os recipientes para aquecimento não devem ficar totalmente fechados.

- XXVIII. Em aparelhos que funcionam a vácuo, não use recipientes de paredes finas e nem empregue os de superfícies planas.
- XXIX. **É obrigatório o uso de avental nos trabalhos de laboratório e expressamente proibido o uso de bermudas, chinelos.**
- XX. Em caso de cabelos compridos, prenda-os com um coque para evitar qualquer tipo de acidente.
- XXI. É expressamente proibido fumar e ingerir alimentos e bebidas no laboratório.
- XXII. No caso de acidentes, queimaduras e outros, é dever do estudante procurar imediatamente o professor.
- XXIII. Tenha muita cautela quando for testar um produto químico por odor; não coloque o produto ou frasco diretamente sob o nariz, o correto é fazer movimento que tragam o odor até o nariz com as mãos.
- XXIV. Nunca deixe, sem atenção, qualquer operação onde haja aquecimento ou que reaja violentamente.
- XXV. Improvisações são o primeiro passo em direção a um acidente, use material adequado.
- XXVI. Ao locomover-se no laboratório, faça-o com cuidado, a fim de não provocar qualquer acidente e/ou tumultuar o ambiente de trabalho.
- XXVII. Antes de realizar uma reação química, da qual não saiba totalmente os resultados, faça, primeiro, uma em menor escala, e na capela.
- XXVIII. Rotule sempre qualquer solução que venha a preparar, identificando-a quanto à substância química utilizada e, no que couber, sua provável concentração.
- XXIX. Ao manusear qualquer frasco de reagente químico, faça-o sempre pelo rótulo, a fim de minimizar regiões de contaminação.

- XXX. Certifique-se sempre da voltagem do equipamento eletroeletrônico que fará uso no laboratório, antes de ligá-lo à respectiva corrente elétrica.
- XXXI. Tenha completa consciência da localização do chuveiro de emergência, dos lavadores de olhos e extintores de incêndio, tomando conhecimento de como usá-los corretamente.
- XXXII. Nunca trabalhe no laboratório sem estar junto com outra pessoa. Trabalhos perigosos devem ser realizados em presença de, pelo menos, duas pessoas presentes no mesmo local. É expressamente proibido realizar qualquer trabalho no laboratório sem a presença do estagiário e do professor (ou de sem consentimento por escrito).
- XXXIII. Qualquer dúvida que surgir durante a análise técnica o estudante deverá dirigir-se ao professor e não ao colega para obter esclarecimentos.
- XXXIV. Mantenha o armário que, porventura, lhe tenha sido designado sempre em ordem. Ao término de cada jornada de trabalho e antes de retirar-se do laboratório, guarde todo o material que esteja sob sua responsabilidade, limpo e em perfeito estado de uso.
- XXXV. Terminados os trabalhos práticos e antes de retirar-se do laboratório, limpe sua bancada.

RELATÓRIOS DE ANÁLISES REALIZADAS

O trabalho científico realizado por uma pessoa pode ser de grande valia para outras, desde que transmitido adequadamente. A forma de transmissão mais difundida é a da linguagem escrita, principalmente na forma de resumos, relatórios, artigos científicos, entre outros, dependendo do público a ser atingido.

Não existem normas rígidas para sua elaboração, mas diante da importância desse tipo de documento na carreira profissional do estudante, serão dadas algumas recomendações que lhe serão úteis no progressivo aperfeiçoamento da sua técnica de redação científica.

Ao elaborar um relatório, o estudante deverá conhecer com clareza a questão abordada pela experiência e qual a resposta que obteve para ela. Esta formulação sintética servirá de linha diretriz para toda a redação, impedindo que se perca em divagações sobre assuntos colaterais ou considerações sobre detalhes sem importância.

A redação deverá ser coerente quanto ao tempo dos verbos empregados, recomendando-se expor os resultados das observações e experiências no passado, reservando o presente para as generalidades ou para as referências a condições estáveis.

É sempre conveniente recorrer a tabelas e gráficos, pois permitem concentrar grande quantidade de informações.

Os valores numéricos deverão estar acompanhados de unidades de medida, pertencentes, preferencialmente, ao sistema internacional. A unidade de medida deverá ser incluída também no cabeçalho das tabelas e nos eixos das figuras.

Os Relatórios de aulas práticas deverão ser manuscritos. Os gráficos deverão ser gerados em Excel, Origin ou outro programa compatível, exceto quando expresso em contrário.

Quanto às ilustrações, poderão ser cópias fieis de publicações, desde que as fontes sejam citadas no trabalho. As partes que compõem esse trabalho acadêmico são:

2.1. Introdução: é o resumo da teoria que fundamenta a prática de laboratório realizada, estabelecendo vínculos com os procedimentos implementados e utilizando, obrigatoriamente, as respectivas citações bibliográficas, lembrando que a cópia de textos de outros autores, sem que se faça a referência dos mesmos, é crime previsto em lei.

2.2. Objetivos: é a descrição sucinta do que se pretende obter da experiência.

2.3. Parte Experimental

2.3.1. Materiais e reagentes: descrição dos materiais e das preparações dos reagentes utilizados nessa prática;

2.3.2. Procedimento experimental: descrição do procedimento seguido em aula, não necessariamente o procedimento proposto, justificando e discutindo a escolha. O procedimento poderá ser resumido mediante a elaboração de um fluxograma didático.

2.3.3. Esquema de aparelhagem: descrição do equipamento e esquema do arranjo experimental, ressaltando as principais características das unidades utilizadas;

2.4. Resultado e Discussão: os resultados finais devem ser sempre apresentados em tabelas, gráficos ou destacados no texto. Sempre que houver valores teóricos ou esperados, estes devem ser citados e comparados com os valores obtidos, discutindo suas eventuais diferenças. Se houver cálculos, mostre cada tipo com exemplo. Se houver um número significativo de dados, indique o tratamento estatístico. Discuta, também, as vantagens, pontencialidades e limitações da técnica empregada, quando comparada à outras.

2.4.1. Cálculos: é a demonstração matemática da aplicação dos dados obtidos durante o experimento, traduzindo-os em resultado final;

2.4.2. Gráficos, tabelas ou figuras: são itens que valorizam o trabalho e devem ser auto-explicativos.

2.5. Conclusões: exprimir sucintamente o seu parecer acerca do experimento e dos resultados obtidos, devendo ser comprobatórios dos objetivos propostos.

2.6. Referências: citar todas as obras consultadas, empregando a NBR 6023, da ABNT. E os apontamentos estudados em CAQ ou LTT.

2.7. Anexos: constituem-se de fichas técnicas dos reagentes utilizados, no experimento, entre outros.

TRATAMENTO DOS DADOS ANALÍTICOS

Quando se escolhe o método mais apropriado para uma determinação, efetua-se a análise em duplicata ou, preferencialmente, em triplicata. Deve-se, então, fazer uma avaliação para decidir sobre o melhor resultado a registrar, e tentar estabelecer os prováveis limites de erro desse valor. Nesta etapa, o analista deve preocupar-se com a chamada precisão, ou seja, a concordância entre um conjunto de resultados de uma mesma quantidade, bem como com a diferença entre o valor medido e o verdadeiro valor para a quantidade que foi determinada. Os métodos estatísticos são utilizados para se demonstrar o grau de confiança dos resultados obtidos.

BALANÇA ANALÍTICA

Uma pesagem é denominada de analítica quando realizada em uma balança de precisão. Existem inúmeros modelos de balanças analíticas, porém, o que as caracteriza é o fato de permitirem a determinação de massas com um erro absoluto de mais ou menos 0,1 mg. Há balanças, ainda, mais sensíveis que permitem determinar massas com erro absoluto de mais ou menos 0,01 mg. Outras, menos sensíveis que as analíticas e com erro absoluto de mais ou menos 1 mg, são denominadas de balanças semi-analíticas.

Por se tratar de instrumentos delicados e caros, seu manejo envolve a estrita observância dos seguintes cuidados gerais:

- 5.1.** As mãos do operador devem estar limpas e secas;
- 5.2.** Durante as pesagens, as portas laterais devem ser mantidas fechadas;
- 5.3.** Nunca pegar diretamente com os dedos o objeto que se vai pesar. Conforme o caso, usar uma pinça ou uma tira de papel impermeável;
- 5.4.** Descarregar imediatamente a balança após a pesagem;
- 5.5.** Para sucessivas pesagens, no decorrer de uma análise, usar sempre a mesma balança;
- 5.6.** O recipiente e/ou as substâncias que vão ser pesadas devem estar em equilíbrio térmico com o ambiente.

LIMPEZA DE MATERIAL DE VIDRO

Todo material de vidro que vai ser utilizado em análise quantitativa deve estar, rigorosamente, limpo. Para isso, deve-se lavá-lo com água e detergente, enxaguá-lo várias vezes com água e água destilada (várias porções de 5 a 20 mL). Apenas pipeta, bureta e balões volumétricos devem ser tratados com solução de potassa-alcoólica 10% que é obtido dissolvendo-se 100 g de KOH em 50 mL de água e, após o resfriamento, completando-se para 1 L com álcool etílico comercial. Ao executar a operação de limpeza, utilizando esse desengordurante, deve-se proceder, no final da lavagem com água, uma com solução diluída de HCl (1 : 20) para neutralizar eventuais resíduos alcalinos.

A secagem de buretas, pipetas e balões deve ser feita por sucção a vácuo e não em estufa.

AFERIÇÃO DE MATERIAIS VOLUMÉTRICOS

Os aparelhos volumétricos devem ser calibrados ou aferidos antes de serem utilizados, a fim de verificar se os volumes neles indicados correspondem aos volumes reais ou se necessitam de uma correção nessa graduação.

A calibração ou aferição é realizada mediante a pesagem da quantidade de água nele contida e livrada, a uma dada temperatura.

Procedimento:

Item I: Pipeta Volumétrica 10mL

Enche-se a pipeta, previamente limpa, com água destilada e acima da sua provável graduação. Limpa-se a parte externa da extremidade livre com papel absorvente e esvazia-se a água, controlando a vazão com o dedo indicador, até acertar o menisco. Verte-se a quantidade de água remanescente em um Béquer 100 mL, previamente limpo e pesado em balança analítica.

O escoamento da pipeta no Béquer deve ser, efetuado controlando-se a vazão com o dedo, estando a ponta da pipeta encostada na parede do recipiente (tempo de escoamento mínimo: 30 segundos). Após o escoamento, afasta-se a extremidade da pipeta da parede do recipiente com cuidado. A quantidade de líquido restante na ponta da mesma não deve ser soprada para o interior do recipiente. A seguir, mede-se a massa do conjunto Béquer + água e anota-se a temperatura. Repete-se a aferição descrita até obter-se volumes concordantes. A seguir, calcula-se o volume da pipeta. Repetir o procedimento até obter resultados próximos.

Item II: Pipeta Volumétrica 25mL

Enche-se a pipeta, previamente limpa, com água destilada e acima da sua provável graduação. Limpa-se a parte externa da extremidade livre com papel absorvente e esvazia-se a água, controlando a vazão com o dedo indicador, até acertar o menisco. Verte-se a quantidade de água remanescente em um Béquer 100 mL ,previamente limpo e pesado em balança analítica.

O escoamento da pipeta no Béquer deve ser, efetuado controlando-se a vazão com o dedo, estando a ponta da pipeta encostada na parede do recipiente (tempo de escoamento mínimo: 30 segundos). Após o escoamento, afasta-se a extremidade da pipeta da parede do recipiente com cuidado. A quantidade de líquido restante na ponta da mesma não deve ser soprada para o interior do recipiente. A seguir, mede-se a massa do conjunto Béquer + água e anota-se a temperatura. Repete-se a aferição descrita até obter-se volumes concordantes. A seguir, calcula-se o volume da pipeta. Repetir o procedimento até obter resultados próximos.

Item III: Aferição de Balão Volumétrico 100mL

Após a lavagem do balão volumétrico, conforme procedimento anteriormente descrito, deve-se enxaguá-lo com álcool, enxugá-lo externamente com papel absorvente, e deixá-lo de boca para baixo, sobre papel absorvente apoiado no suporte de funis até estar seco. Sem tocá-lo diretamente com as mãos, coloca-se sobre o prato de uma balança de precisão e anota-se a massa. Após essa operação, enche-se com água destilada, até o menisco, e mede-se a nova massa. Anota-se a temperatura da água e calcula-se o volume do balão. Esta operação deve ser repetida até obter valores próximos.

Item IV: Aferição da Bureta 25mL

Enche-se, a mesma, até um pouco acima do traço correspondente ao zero, verificando se há bolhas de ar em sua parte interior, as quais deverão ser eliminadas, escoando-se, rapidamente, parte do líquido nela contida. Completa-se, novamente, a bureta até um pouco acima do traço correspondente ao zero, acerta-se, então o zero. Enxuga-se a extremidade externa da ponta da bureta com papel absorvente, não permitindo que o papel absorva água de seu interior. Deixa-se escoar lentamente, com exatidão, 5,0 mL de água, recolhendo-a em um Béquer 100 mL previamente pesado em balança analítica. Mede-se a massa de água. No mesmo Béquer , escoam-se mais 5,0 mL da bureta, e novamente, pesa-se o conjunto. Repetir essas operações, sucessivamente, de 5,0 em 5,0 mL, até esgotarem-se os 50 mL daquele aparelho. Anota-se a temperatura da água. A aferição deve ser repetida para comparação dos volumes, relativos a cada intervalo realizado.

PROCESSOS VOLUMÉTRICOS

Os processos volumétricos constituem a análise química quantitativa denominada *volumetria* ou *análise volumétrica*.

Nesta análise, deve reagir um volume conhecido da *solução-problema* com uma *solução-padrão* conveniente.

Em seguida, determina-se com o maior rigor possível o volume da solução-padrão, o qual deve ser exatamente o necessário para reagir com o volume conhecido da solução-problema.

Cálculo da volumetria

Na volumetria, como também é chamada a análise volumétrica os cálculos baseiam-se no princípio da equivalência, ou seja, equivalente reage com equivalente. Portanto, ao completar-se a reação adiciona-se um volume da solução-padrão que tenha o mesmo número de equivalentes da solução problema.

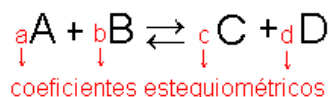
$$\begin{array}{c|c} \text{Solução-Padrão} & \text{Solução-Problema} \\ \hline N_1 = \frac{n^\circ E q_1}{V(L)_1} & N_2 = \frac{n^\circ E q_2}{V(L)_2} \end{array}$$

Como $n^\circ E q_1 = n^\circ E q_2$

$$N_1 \cdot V_1 = N_2 \cdot V_2$$

Equação Geral da Volumetria

Podemos proceder aos cálculos utilizando a equação da reação química balanceada e os valores de concentração medidos em mol/L.



A (solução-problema) e B (solução-padrão) são reagentes/ C e D são produtos.

Assim temos:

$$M_{\text{problema}} = \frac{a_{\text{problema}} \cdot M_{\text{padrão}} \cdot V_{\text{padrão}}}{b_{\text{padrão}} \cdot V_{\text{problema}}}$$

Sendo:

$$M = \frac{n_1}{V(L)} \rightarrow M \cdot V(L) = n_1, \text{ Temos: } M_{\text{problema}} = \frac{a_{\text{problema}} \cdot n_{1,\text{padrão}} \cdot V_{\text{padrão}}}{b_{\text{padrão}} \cdot V_{\text{problema}}}$$

VOLUMETRIA ÁCIDO-BASE OU DE NEUTRALIZAÇÃO

A volumetria de neutralização ou volumetria ácido-base é um método de análise baseado na reação entre os íons H_3O^+ e OH^- .



cuja extensão é governada pelo produto iônico da água.

À primeira vista pode-se pensar que a reação entre quantidades equivalentes de um ácido e de uma base resultaria sempre em uma solução neutra. Entretanto isto não é verdade, por causa dos fenômenos de hidrólise que acompanham as reações entre ácidos fortes e bases fracas ou ácidos fracos e bases fortes.

Além disso, a detecção do ponto final na volumetria ácido-base pode se tornar difícil devido a efeitos tamponantes gerados no meio reagente, que podem prejudicar a ação dos indicadores.

Estas características dos sistemas ácido-base devem ser bem conhecidas e estar sob controle durante a realização de uma análise por neutralização.

Preparação e padronização de uma solução de NaOH 0,01 mol L⁻¹

O hidróxido de sódio não é um padrão primário porque sempre contém uma certa quantidade indeterminada de água e de Na_2CO_3 adsorvida no sólido. Por esta razão é necessário preparar uma solução de NaOH de concentração próxima daquela desejada e determinar a sua concentração real através de titulações contra amostras de um padrão primário. O procedimento a ser seguido consiste em pesar aproximadamente 0,21 g de NaOH em pastilhas e dissolvê-las em água destilada previamente fervida e resfriada. A solução é então diluída até cerca de 500,0 mL e armazenada em um frasco plástico.

Para a padronização desta solução usam-se amostras de ftalato ácido de potássio (biftalato de potássio, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})(\text{COOK})$), seco em estufa por 1-2 horas a 110°C. Pesam-se exatamente, por diferença, duas ou mais amostras de 0,03 a 0,035 g (anotando até $\pm 0,1$ mg) de sal e transfere-se cada uma delas para um erlenmeyer de 250 mL, ao qual são adicionados cerca de 25 mL de água destilada. Agita-se com cuidado até a dissolução total da substância e titulam-se separadamente as amostras com a solução de NaOH preparada, usando-se duas gotas de solução de fenolftaleína como indicador. O aparecimento de uma leve coloração rosada que perdura por cerca de 30

segundos indica o ponto final da titulação. Calcula-se, então, através dos dados experimentais obtidos, a concentração da solução de NaOH, em mol L⁻¹.

Preparação e padronização de uma solução de HCl 0,01 mol L⁻¹

O ácido clorídrico também não é um padrão primário e por isso torna-se necessário padronizá-lo. Sabe-se que o cloridreto (HCl gasoso) tem uma massa molar de 36,5 g mol⁻¹ e que uma solução saturada deste gás fornece uma solução a 35,6% (m/m) de HCl, com uma densidade $d = 1,18 \text{ g mL}^{-1}$. Tendo-se conhecimento destes dados, calcula-se que cerca de 0,45mL (medidos com uma proveta) desta solução saturada (HCl, 12 mol L⁻¹) devem ser tomados e diluídos a 500mL para se obter uma solução aproximadamente 0,01 mol L⁻¹ do referido ácido.

A padronização desta solução é feita com carbonato de sódio (padrão primário) previamente aquecido a $270^\circ\text{C} < T < 300^\circ\text{C}$ por 1 hora. O procedimento a ser seguido na prática consiste em pesar, por diferença, 0,02 a 0,025 g (anotando até $\pm 0,1 \text{ mg}$) do sal tratado termicamente, transferir a amostra pesada para um erlenmeyer de 250 mL, adicionar 25 mL de água destilada, duas gotas de vermelho de metila 0,1% (m/V). Titular até a viragem para coloração rósea. Aquecer a ebulição, para eliminar o gás carbônico. Esfriar e prosseguir a titulação. Repetir essa operação até coloração rósea persistente. Com os dados obtidos, calcular a concentração em mol.L⁻¹ da solução de HCl.

Determinação de ácido acético em vinagre

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

PROCEDIMENTO:

Uma alíquota de 10,0 mL de vinagre é cuidadosamente pipetada e transferida para um balão volumétrico de 100 mL e diluído até o menisco com água destilada. Uma alíquota de 25,0 mL é removida do balão, com uma pipeta calibrada, e transferida para um elermeyer de 250 mL. Adiciona-se aproximadamente 40 mL de água e 3 a 5 gotas de fenolftaleína. A mistura é cuidadosamente titulada com uma solução de uma leve coloração cor de rosa que persista por 30 segundos.

Calcula-se a concentração do ácido acético no vinagre expressando o resultado em mol.L⁻¹ e também em gramas de ácido acético por mL de vinagre.

Análise de leite de magnésia

Amostras de leite de magnésia Phillips podem ser facilmente conseguidas em farmácias ou supermercados. Como esta marca contém um teor significativamente acima dos 7% (m/v) de Mg(OH)₂, ela pode ser diluída com água destilada para preparar várias outras amostras com teores de Mg(OH)₂ ligeiramente diferentes, mas não se afastando muito dos 7% (m/v). A amostra recebida deve ser de pelo menos 20 g de leite de magnésia comercial.

Lava-se, seca-se e pesa-se um erlenmeyer de 250mL (anotando até mg em balança analítica). Agita-se bem a amostra recebida e transfere-se rapidamente 5 a 6 g para cada o erlenmeyer. Pesa-se novamente e por diferença anota-se a massa do leite de magnésia. Usando-se uma pipeta volumétrica de 50 mL (aferida) ou uma bureta de 50 mL adicionam-se exatamente 50 mL da solução padrão de ácido clorídrico 0,5 mol L⁻¹ para o erlenmeyer. Agita-se para assegurar uma reação completa. A amostra deve dissolver-se completamente. Se a solução ficar turva ou restar algum precipitado, isto indica que não foi colocada uma quantidade suficiente do ácido clorídrico. Conseqüentemente, deve-se adicionar uma quantidade extra, conhecida, do HCl.

A seguir, adicionam-se 3 a 4 gotas do indicador de vermelho de metila no erlenmeyer e titula-se o excesso do ácido clorídrico com a solução padrão de hidróxido de sódio 0,25 mol L⁻¹, até o aparecimento da cor amarela.

Calcula-se a % (m/m) do hidróxido de magnésio na amostra.

$$n[\text{Mg}(\text{OH})_2] = \frac{1}{2} [n(\text{HCl}) - n(\text{NaOH})] \text{ e}$$
$$\% \text{Mg}(\text{OH})_2 = \frac{n[\text{Mg}(\text{OH})_2] \cdot 58,34 \text{ g mol}^{-1}}{\text{massa amostra (gramas)}}$$

onde n é a quantidade de matéria de cada substância envolvida.

VOLUMETRIA DE PRECIPITAÇÃO

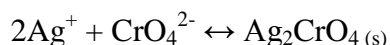
Dentre os métodos volumétricos de precipitação, os mais importantes são os que empregam solução padrão de nitrato de prata. São chamados de métodos argentimétricos e são usados na determinação de haletos e de alguns íons metálicos. Nesta discussão apenas os métodos de titulação de cloretos serão considerados.

Baseados nos diferentes tipos de indicadores disponíveis, existem três métodos distintos para a determinação volumétrica de cloreto com íons prata:

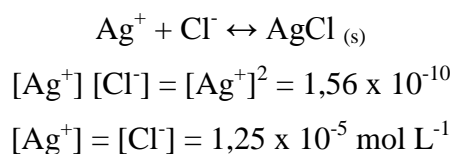
1. formação de um sólido colorido, como no método de Mohr;
2. formação de um complexo solúvel, como no método de Volhard;
3. mudança de cor associada com a adsorção de um indicador sobre a superfície de um sólido, como no método de Fajans.

Método de Mohr

Segundo o método de Mohr para a determinação de cloretos, o haleto é titulado com uma solução-padrão de nitrato de prata usando-se cromato de potássio como indicador. No ponto final, quando a precipitação do cloreto for completa, o primeiro excesso de íons Ag^+ reagirá com o indicador ocasionando a precipitação do cromato de prata, vermelho.



Como esta titulação usa as diferenças nos valores dos produtos de solubilidade do AgCl e Ag_2CrO_4 , é muito importante a concentração do indicador. Teoricamente o Ag_2CrO_4 deveria começar a precipitar no ponto de equivalência. Neste ponto da titulação foi adicionada uma quantidade de prata igual à quantidade de cloreto em solução, e conseqüentemente, trata-se de uma solução saturada de cloreto de prata. Considerando-se que as concentrações dos íons Ag^+ e Cl^- em solução (em equilíbrio com o sólido AgCl) são iguais, é fácil calculá-las a partir do valor do produto de solubilidade:



Então, a concentração de íons prata no ponto de equivalência é igual a $1,25 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Assim, a precipitação do Ag_2CrO_4 deve ocorrer quando a concentração $[\text{Ag}^+] = 1,25 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Substituindo este valor na expressão do produto de solubilidade do Ag_2CrO_4 :

$$[\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}] = 1,3 \times 10^{-12}$$

$$(1,25 \times 10^{-5})^2 \times [\text{CrO}_4^{2-}] = 1,3 \times 10^{-12}$$

$$\text{logo } [\text{CrO}_4^{2-}] = 0,8 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

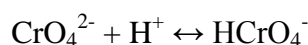
Analisando-se este valor, nota-se que:

1 Se $[\text{CrO}_4^{2-}] > 0,8 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, então o Ag_2CrO_4 começará a precipitar quando a concentração de Ag^+ for menor que $1,25 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, ou seja, antes do ponto de equivalência.

2 Se $[\text{CrO}_4^{2-}] < 0,8 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, então o Ag_2CrO_4 só começará a precipitar quando a concentração de Ag^+ for maior que $1,25 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, ou seja, além do ponto de equivalência.

Na prática, o ponto final ocorre um pouco além do ponto de equivalência, devido à necessidade de se adicionar um excesso de Ag^+ para precipitar o Ag_2CrO_4 em quantidade suficiente para ser notado visualmente na solução amarela, que já contém a suspensão de AgCl . Este método requer que uma titulação em branco seja feita, para que se possa corrigir o erro cometido na detecção do ponto final. O valor da prova em branco obtido deve ser subtraído do valor da titulação propriamente dito.

A solução a ser titulada deve ser neutra ou levemente básica, pois o cromato reage com íons hidrogênio em soluções ácidas formando íons HCrO_4^- , reduzindo a concentração do CrO_4^{2-} .



Por outro lado, em pH muito alto, a presença da alta concentração de íons OH^- ocasiona a formação do hidróxido de prata.

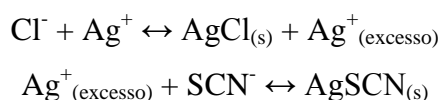


Como consequência, o método de Mohr é um bom processo para se determinar cloretos em soluções neutras ou não tamponadas, tal como em água potável.

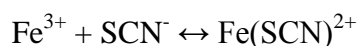
Método de Volhard

O método de Volhard é um procedimento indireto para a determinação de íons que precipitam com a prata, como por exemplo, Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- .

Neste procedimento, adiciona-se um excesso de uma solução de nitrato de prata à solução contendo íons cloretos. O excesso da prata é em seguida determinado por meio de uma titulação, com uma solução padrão de tiocianato de potássio ou de amônio, usando-se íons Fe^{3+} como indicador.



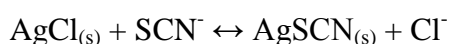
O ponto final da titulação é detectado pela formação do complexo vermelho, solúvel, de ferro com tiocianato, o qual ocorre logo ao primeiro excesso do titulante:



O indicador é uma solução concentrada ou saturada do alúmen férrico, $[\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$, em ácido nítrico 20% (v/v), que ajuda a evitar a hidrólise do íon Fe^{3+} .

Para o caso da titulação de I^- e Br^- , que formam compostos menos solúveis do que o AgCl , não é necessário que o precipitado seja removido da solução antes da titulação com tiocianato. Deve-se considerar, porém, que, no caso do I^- , o indicador não pode ser colocado até que todo iodeto esteja precipitado, pois este seria oxidado pelo Fe^{3+} .

Por outro lado, como o AgSCN é menos solúvel do que o AgCl , então a espécie SCN^- pode reagir com o AgCl , dissolvendo-o lentamente.



Por esta razão, o precipitado de AgCl deve ser removido da solução antes da titulação com o tiocianato. Como este procedimento levaria a alguns erros, uma alternativa é adicionar uma pequena quantidade de nitrobenzeno à solução contendo o AgCl precipitado e agitar. O nitrobenzeno é um líquido orgânico insolúvel em água, o qual formará uma película sobre as partículas de AgCl impedindo-as de reagirem com o tiocianato.

É interessante considerar também que o método de Volhard pode ser usado para a determinação direta de prata com tiocianato ou de tiocianato com prata.

Método do indicador de adsorção (Método de Fajans)

O método é baseado na propriedade que certos compostos orgânicos apresentam ao serem adsorvidos sobre determinados precipitados, sofrendo uma mudança de cor. O indicador existe em solução na forma ionizada, geralmente como um ânion.

Na titulação de cloretos com íons prata o precipitado de AgCl se forma numa solução contendo um excesso de íons cloretos e, como consequência, conterà íons cloretos adsorvidos na primeira camada de adsorção, ficando assim com carga negativa.

Estas partículas carregadas atrairão cátions que constituirão a segunda camada de adsorção, representado por $\text{AgCl} : \text{Cl}^- :: \text{Na}^+$.

Além do ponto de equivalência, o primeiro excesso de Ag^+ se adsorverá sobre o precipitado, formando a primeira camada de adsorção carregada positivamente.

Deste modo o ânion do indicador será atraído e adsorvido, formando a contra-camada.



A cor do indicador adsorvido sobre o precipitado é diferente daquela do indicador livre e é exatamente esta diferença que indicará o ponto final da titulação.

A Tabela 1 mostra alguns indicadores de adsorção, a titulação na qual é usado, e o pH da solução a ser titulada.

Tabela 1 - Indicadores de Adsorção.

Indicador	Titulação	pH da solução
Fluoresceína	Cl^- com Ag^+	7 – 8
Diclorofluoresceína	Cl^- com Ag^+	4
Verde de Bromocresol	SCN^- com Ag^+	4 – 5
Eosina	Br^- , I^- , SCN^- com Ag^+	2

A fluoresceína pode ser usada como indicador na titulação de qualquer haleto em pH 7, porque ela não deslocará nenhum deles. Por outro lado, a diclorofluoresceína pode deslocar o íon cloreto em pH 7, mas não o faz em pH 4. A eosina não pode ser usada com indicador de cloretos em nenhum pH, porque ela é fortemente adsorvida.

PROCEDIMENTOS:

Determinação de cloreto – método de Mohr

Preparação de uma solução de AgNO_3 0,01 mol L⁻¹

Esta solução é preparada a partir do padrão primário AgNO_3 seco em estufa a 150°C por 1-2 h. Pesar com exatidão entre 0,80 e 0,85 g (anotar até $\pm 0,1$ mg) do AgNO_3 , transferir para um balão volumétrico de 500mL, dissolver com aproximadamente 250 mL de água destilada e depois diluir até a marca. Calcula-se a concentração certa, a partir da massa pesada.

No caso de dúvida sobre a procedência ou pureza do AgNO_3 , pode-se padronizar esta solução pesando-se por diferença duas amostras entre 0,017 e 0,019 g (anotando até $\pm 0,1$ mg) de NaCl (previamente aquecido em mufla à temperatura de 500-600°C durante 2-3 h), transferindo-as para frascos erlenmeyer. A cada erlenmeyer adicionam-se 50-80 mL de água destilada, 1,0mL da solução indicador e titula-se lentamente com a solução de AgNO_3 , até que a primeira mudança de cor persista na suspensão por 20-30 segundos.

O indicador usado neste método de Mohr é uma solução de 0,5 (m/v) de cromato de potássio em água, e usa-se 1 mL desta solução para um volume de 50-100mL de solução a ser titulada.

O ponto final da titulação é detectado pelo aparecimento do precipitado de cromato de prata, avermelhado.

Análise de uma amostra desconhecida

Pipeta-se uma alíquota de 25,00 mL de amostra para um erlenmeyer de 250 mL e titula-se com a solução de AgNO_3 de acordo com o procedimento anterior. A análise deve ser feita, pelo menos, em duplicata.

Calcula-se a concentração da amostra em termos de concentração de cloreto em mol L^{-1} e em g L^{-1} .

Lembrar que no método de Mohr o pH da solução a ser titulada deve estar entre 6,5 e 10,5. Nesta titulação não podem estar presentes cátions como cobre, níquel e cobalto que dariam solução colorida e dificultariam a detecção do ponto final. Também não devem existir metais como bário ou chumbo, que reagiriam com o indicador. O método não pode ser diretamente usado para a determinação de cloretos cujos cátions hidrolisam dando soluções ácidas, tais como cloretos de alumínio, ferro, zinco, etc.

Notar que a titulação inversa, de prata com cloreto, usando cromato como indicador não dará bons resultados, porque o cromato de prata floculado reage lentamente com cloreto.

Determinação de prata – método de Volhard

Preparação de uma solução padrão de KSCN $0,01 \text{ mol L}^{-1}$

Pesa-se, por diferença, ao redor de 0,485 g (anotando até $\pm 0,1 \text{ mg}$) de KSCN seco a 120-150°C por 1-2 h em estufa, dissolve-se a amostra num mínimo de água em um balão volumétrico de 500mL e a seguir eleva-se o volume até a marca. Nestas condições o KSCN é tomado como um padrão primário.

Análise de uma amostra desconhecida

Transfere-se uma alíquota de 25,00 mL de amostra para um erlenmeyer de 250 mL, adiciona-se 0,1 mL de uma solução saturada (~40% m/v) de sulfato férrico amoniacal, acidifica-se o meio com 0,5 mL de HNO_3 6 mol L^{-1} e titula-se com a solução de tiocianato de potássio padrão.

A primeira mudança perceptível de cor para o avermelhado ocorre cerca de 15% antes do ponto de equivalência porque os íons prata ainda estão presentes na superfície do precipitado, por adsorção. Após o aparecimento da primeira mudança de cor, continua-se a titulação com agitação forte até o aparecimento de uma coloração marrom-avermelhada, que persista mesmo sob forte agitação. Calcula-se a concentração da amostra de prata recebida, em termos de mol L^{-1} e em g L^{-1} .

Determinação de cloreto – método de Fajans

A determinação de cloreto usando-se um indicador de adsorção é chamada de método de Fajans. Pipeta-se uma alíquota de 25,00 mL de amostra para um erlenmeyer de 250 mL, adicionam-se mais 25 mL de água destilada, 10 mL de uma suspensão, 1% (m/v) de dextrina e 10 gotas de uma solução de 0,1% (m/v) de diclorofluoresceína. Titula-se a seguir com a solução-padrão de AgNO_3 0,1 mol L^{-1} . É essencial uma agitação forte durante a titulação para se conseguir uma boa viragem do indicador.

A dextrina é usada para impedir a coagulação excessiva do precipitado no ponto final, mantendo uma superfície exposta maior para a adsorção do indicador, melhorando a detecção do ponto final.

O pH da solução deve estar entre 4 e 10. Se estiver muito ácido deve-se neutralizar usando CaCO_3 sólido até saturar a solução e permanecer em suspensão. Este excesso não interfere no ponto final.

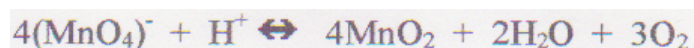
VOLUMETRIA DE ÓXIDO-REDUÇÃO

Este tipo de volumetria baseia-se em reações químicas em que ocorre transferência de elétrons e compreende numerosos métodos de análises. Obviamente, ele não se aplica à determinação direta de elementos que se apresentam, invariavelmente, em um único estado de valência. Muitos são os elementos, entretanto, capazes de exibir 2 ou mais estados de valência; então conforme o estado de valência em que se encontram são passíveis de oxidação ou redução. Em geral, tais elementos podem ser determinados mediante métodos titulométricos de oxidação-redução. Esses métodos fazem uso das soluções padrões de agentes oxidantes.

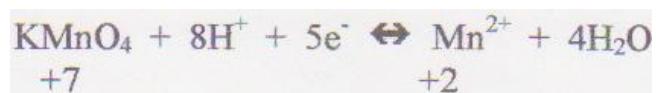
Permanganometria

A permanganometria, que faz uso de permanganato de potássio como reagente titulante, é o mais importante dos métodos titulométricos de oxi-redução. O KMnO_4 é um poderoso agente oxidante. As soluções de KMnO_4 possuem coloração violeta intensa e, na maioria das titulações, o ponto final pode ser assimilado pela coloração do íon permanganato.

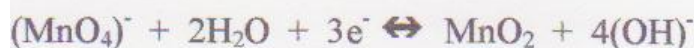
O permanganato não é padrão primário e suas soluções têm estabilidade limitada, o íon $(\text{MnO}_4)^-$ tende a oxidar a água.



Em meio ácido, o equivalente do permanganato é mol/5



Em meio básico, o equivalente do permanganato é mol/2.

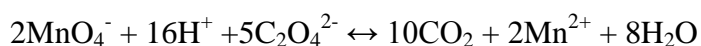


Preparação e padronização de uma solução de KMnO_4 0,02 mol L⁻¹

Dissolver 3,2 g de KMnO_4 em um litro de água destilada e deixar esta solução em repouso por quinze dias, após o que procede-se a sua filtração em funil de placa porosa ou com filtro de lã de vidro. Para uso imediato pode-se, alternativamente, ferver a solução preparada por alguns minutos (30 a 60 minutos) e, após o seu resfriamento, filtrá-la através de lã de vidro, num funil de haste longa. Para a padronização desta solução pesam-se duas porções de cerca de 0,25 g (anotando até $\pm 0,1$ mg) de oxalato de sódio (previamente seco a 120°C por 2 horas e estufa) e coloca-se cada

porção em um erlenmeyer de 250 mL. Para cada amostra procede-se da seguinte maneira: dissolve-se o sal com 60 mL de água destilada, adicionam-se 15 mL de uma solução de H₂SO₄ (1 : 8) (v/v), aquece-se a solução resultante até cerca de 90°C e faz-se a titulação desta solução com permanganato de potássio até o aparecimento de uma coloração violeta clara, tendendo a rósea, pelo menos por 30 segundos. No final da titulação a temperatura da solução titulada deverá ser, no mínimo, de 60°C.

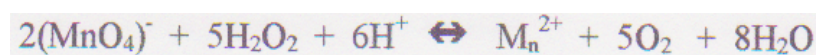
Sabendo-se que a reação envolvida na padronização é



calcula-se a concentração exata da solução de permanganato lembrando que a quantidade de substância de oxalato titulado é igual a 5/2 da quantidade de matéria de permanganato de potássio gasta na titulação. Massa molar do Na₂C₂O₄ = 134,00 g mol⁻¹.

Determinação do Peróxido de Hidrogênio

Em solução ácida, o permanganato oxida o peróxido de hidrogênio da seguinte forma:



Na titulação do H₂O₂ com o (MnO₄)⁻, as primeiras gotas da solução padrão se descoram lentamente, mas depois de iniciada, a reação prossegue bem até o final.

As soluções de H₂O₂ não são estáveis, razão pela qual os produtos comerciais costumam conter certas substâncias orgânicas, por exemplo, acetanilida; uréia e ácido úrico, adicionado para estabilizá-las. Das substâncias citadas, só a uréia não consome permanganato. As soluções comerciais de H₂O₂ são expressas em volumes de oxigênio: 10, 20, 30, 40, 100, 200 volumes:



Assim, uma solução de H₂O₂ a 10 volumes significa que ela pode fornecer 10 vezes o seu volume em oxigênio medidos a 0°C e 760mmHg.

Análise de uma amostra de água oxigenada

Dilui-se a 100,0 mL a amostra de água oxigenada recebida, homogeneiza-se a solução, pipeta-se uma alíquota de 25,00 mL e procede-se a sua transferência para um erlenmeyer de 250 mL. Adicionam-se 10 mL de ácido sulfúrico 2 mol L⁻¹, 1-2 g de iodeto de potássio e 3 gotas de uma solução neutra de molibdato de amônio a 3% (m/v). Titula-se com solução-padrão de tiosulfato de sódio, usando amido como indicador (viragem: azul para incolor). Cuidado com a cor

original da solução ao adicionar-se o amido. Se ficar violeta, e não azul, isto demonstra que esta solução está imprópria para servir de indicador. Deve-se preparar outra solução de amido.

Os reagentes deverão ser adicionados exatamente na ordem acima descrita. Caso esta ordem de adição dos reagentes não seja obedecida a análise resultará errada.

Calcular a concentração da amostra de H_2O_2 em mol L^{-1} , % (m/v) = g/100 mL, e em g L^{-1} . Pelas reações envolvidas, nota-se que cada mol de H_2O_2 (massa molar = $34,01 \text{ g mol}^{-1}$) reage com 2 moles de iodeto para produzir 1 mol de I_2 que irá reagir com 2 moles de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Assim, a quantidade de substância em H_2O_2 é igual à quantidade de substância em $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, dividida por 2.

DETERMINAÇÃO IODOMÉTRICA

Preparação da solução de amido

Faz-se uma pasta com 2g de amido solúvel e 25 mL de água e transfere-se com agitação para um béquer contendo 250mL de água fervendo. Ferve-se a mistura por mais 2 minutos, adiciona-se 1g de ácido bórico como preservativo e deixa-se esfriar. Após a solução se resfriar, proceder à sua transferência para um recipiente adequado, mantendo-se fechado e, se possível, em um refrigerador.

Usam-se geralmente 3 mL desta solução de amido para cada 100 mL da solução a ser titulada, e este volume deve ser adicionado ao meio reagente um pouco antes do ponto final. Em iodometria, a descoloração do iodo é uma boa indicação da proximidade do ponto final, o que permite adicionar o indicador no momento adequado.

Uma vantagem do uso de amido como indicador é o seu baixo custo, mas ele apresenta algumas desvantagens: é pouco solúvel em água fria, em soluções muito diluídas apresenta ponto final pouco seguro e sofre hidrólise em soluções ácidas (acelerada pelo iodo) formando produtos que após reagirem com o amido remanescente em solução, conferem à solução uma coloração vermelha (irreversível) que mascara o ponto final da titulação. É por esta razão que em titulações iodométricas a solução de amido deve ser adicionada bem próximo do ponto final. O uso do amidoglicolato de sódio como indicador é bem mais conveniente que o do amido.

Preparação da solução de Iodo $0,03 \text{ mol L}^{-1}$

Pesa-se aproximadamente 3,8g de iodo puro em um vidro de relógio e transfere-se para um béquer de 100mL contendo 20g de iodeto de potássio dissolvido em 25mL de água. Agita-se cuidadosamente para dissolver todo iodo. Transfere-se todo o conteúdo do béquer para uma garrafa

de vidro escuro de 1L com tampa. Lava-se o béquer com 50mL de água destilada e transfere-se para a garrafa. Dilui-se até aproximadamente um litro com água destilada e agite bem para homogeneizar.

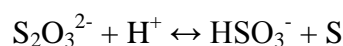
Padronização da solução de Iodo 0,03 mol L⁻¹

A padronização pode ser feita titulando-se 50mL (pipeta calibrada) da solução de iodo 0,03M contra uma solução padrão de Na₂S₂O₃ 0,1N. Titula-se a solução de I₂ com a solução de Na₂S₂O₃ colocando-se quase no final da titulação (cor levemente amarelada) 1 - 2 mL da solução de amido como indicador.

Preparação da solução de tiosulfato de sódio 0,1 mol L⁻¹

Dissolver em um litro de água recentemente fervida e esfriada, 25 g de Na₂S₂O₃.5H₂O e adicionar à solução, em seguida, 0,1 g de carbonato de sódio. Deixar a solução em repouso por um dia antes de padronizar.

As soluções de tiosulfato preparadas com água destilada comum podem sofrer uma reação lenta com íons H⁺ provenientes da autodissociação da água, produzindo enxofre e íons bissulfito:



A formação destes produtos pode também ser resultado da ação bacteriana, especialmente se a solução ficar em repouso por muito tempo. Por este motivo é que se adiciona uma pequena quantidade de carbonato de sódio à solução recém-preparada.

Deve-se também evitar exposição da solução de tiosulfato à luz, porque sob estas condições ocorre um aumento na velocidade das reações que altera a concentração do tiosulfato.

O tiosulfato de sódio hidratado, Na₂S₂O₃.5H₂O, não pode ser usado como padrão primário, pois não se tem certeza quanto ao seu conteúdo de água, devido à sua natureza eflorescente*. Quando anidro, este sal é estável a 120°C durante muito tempo, podendo então, sob estas condições, ser usado como padrão primário.

*(Eflorescência é o fenômeno de que alguns hidratos cristalinos podem perder água de cristalização quando mantidos em ambiente completamente seco)

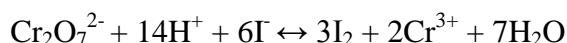
Padronização da solução de tiosulfato 0,1 mol L⁻¹

Para padronizar uma solução 0,1 mol L⁻¹ de tiosulfato de sódio, pesa-se cerca de 0,13 g e não mais que 0,15 g (anotando até ± 0,1 mg) de dicromato de potássio puro e seco em estufa a

120°C por 2 ½ horas (padrão primário) e dissolve-se esta amostra em 50 mL de água. Adicionam-se ao meio 2 g de iodeto de potássio e 8 mL de ácido clorídrico concentrado. Homogeneiza-se e titula-se a solução resultante com tiosulfato, sob agitação constante, até que a cor castanha mude para verde amarelado. Neste ponto, adicionam-se 3 mL de solução de amido e continua-se a titulação até a brusca mudança da cor azul para verde puro.

Em lugar do dicromato de potássio, diversas outras substâncias podem ser usadas com padrão primário, dentre as quais, iodato e bromato de potássio.

Em meio ácido, os íons dicromato reagem com iodeto de acordo com a reação:



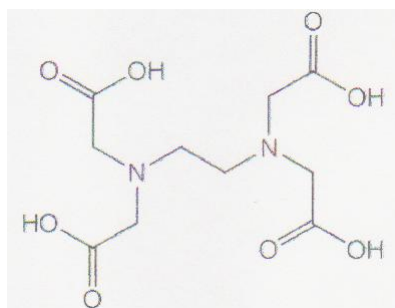
A velocidade dessa reação aumenta bastante com o aumento da concentração de íons H^+ , e por isso deve ser feita em solução fortemente ácida. No entanto, em soluções muito ácidas podem ocorrer erros devido à oxidação do iodeto pelo oxigênio do ar, mas fazendo-se a padronização pelo procedimento acima descrito, o erro na concentração final será minimizado. Com estes dados calcula-se a concentração da solução-padrão sabendo-se que cada mol de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (massa molar = 294,19 g mol⁻¹) produz 3 moles de I_2 , que reagem com 6 moles de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. De tal modo que a quantidade de matéria em $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ é igual à quantidade de matéria em $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ multiplicado por 6.

COMPLEXOMETRIA

A titulação com formação de complexos ou complexometria baseia-se em reações envolvendo um íon metálico (M) e uma gente ligante (L) formando um complexo suficientemente estável. O caso mais simples é o um reação originando um complexo tipo 1:1.



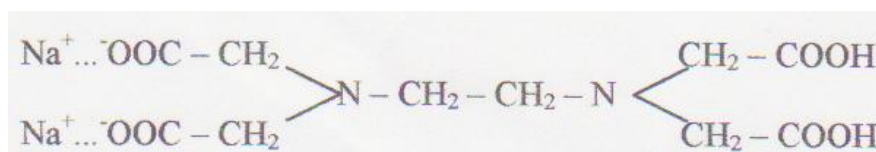
Muitos íons metálicos formam complexos estáveis, solúveis em água, com um grande número de amins terciárias contendo grupos carboxílicos. A formação desses complexos serve como base para a titulação complexométrica de uma variedade de íons metálicos. Mesmo que existindo um grande número de compostos usados na complexometria, utilizaremos os complexos formados com o ÁCIDO ETILENODIAMINOTETRAACÉTICO (EDTA).



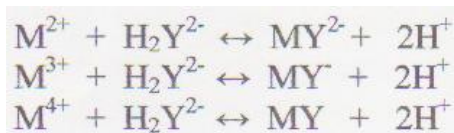
As utilizações do etilenodiaminotetraacético iniciaram-se logo após a 2ª Guerra Mundial. O EDTA é um ácido fraco e pertence a uma categoria de substâncias chamadas comumente complexonas ou quelões ou ainda quelantes. Agente quelante é qualquer estrutura, da qual façam parte dois ou mais átomos possuidores de pares de elétrons não utilizados em ligações químicas primárias, mas sim, usados como “ímãs” eletrostáticos para se prenderem aos íons metálicos.

Suas titulações devem ser realizadas sob pH controlado; formando no entanto, complexos solúveis extremamente estáveis com a maioria dos íons metálicos, inclusive com os alcalinos terrosos.

A complexometria com EDTA comumente faz uso de uma solução padrão de Dihidrogeno etilenodiaminotetraacético dissódico (Na_2H_2Y); em solução aquosa e tamponada o referido sal fornece o íon H_2Y^{2-} :



As reações com íons metálicos podem ser assim formuladas:



Os complexos formados são do tipo 1:1, independente da carga em qualquer um dos casos, 1 íon-grama de H_2Y^{2-} reage com 1 íon-grama de M^{n+} formando uma molécula-grama de $M^n Y$ e 2 íons-grama de H^+ .

Na reação entre o íon metálico e o EDTA é preciso considerar a competição de íons H^+ . Os íons metálicos que formam complexos menos estáveis, somente podem ser satisfatoriamente titulados em soluções alcalinas; íons que formam complexos muito estáveis podem ser titulados em meio ácido.

Preparação da solução de EDTA 0,02 mol L⁻¹

Pesar 7,44 g (até $\pm 0,1$ mg) do sal dissódico (designado por $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$), seco a 70-80°C por 2 horas numa estufa. As duas moléculas de água de hidratação permanecem intactas nestas condições de secagem.

Transfere-se quantitativamente a amostra pesada para um balão volumétrico de 1 litro, adiciona-se cerca de 800 mL de água destilada, agita-se até dissolver totalmente o sal e depois dilui-se até a marca. Esta solução deve ser armazenada em um frasco de plástico e pode, nestas condições, ser considerada um padrão primário. A partir da massa pesada, calcula-se a concentração exata da solução de EDTA em mol L⁻¹.

Determinação da dureza da água

Transferir, por meio de uma pipeta ou bureta, uma alíquota de 100,0 mL da amostra de água para um erlenmeyer de 250mL, adicionar 2 mL de um tampão de pH 10 e, a seguir, o indicador Erio T. Evitar adicionar muito indicador, pois isto ocasionaria uma mudança de cor gradual no ponto final. O tampão deve ser adicionado antes de Erio T, de tal modo que pequenas quantidades de ferro presentes na amostra precipite na forma de hidróxido de ferro, impedindo sua reação com o indicador. Se este procedimento não for adotado o indicador será bloqueado, já que o ferro forma um complexo muito estável com o Erio T. Uma variação no ponto final de vermelho-vinho para violeta indica um alto nível de ferro na água. Esta interferência pode ser evitada adicionando-se alguns cristais de cianeto de potássio. **MUITO CUIDADO DEVE SER TOMADO SE ESTE REAGENTE FOR USADO.** Adicioná-lo somente após a adição do tampão de pH 10, pois o HCN, volátil, é formado em meio ácido e é muito tóxico.

Titula-se alíquota com EDTA 0,02M até a mudança de cor vermelho-vinho para azul.

A reação, e conseqüentemente a mudança de cor, é lenta próximo do ponto final, e por esta razão o titulante deve ser adicionado gota a gota e com agitação forte.

Se for usado água de torneira como amostra, é possível que haja cobre. Adiciona-se então alguns cristais de cloridrato de hidroxilamina, para reduzir o Cu (II) para Cu(I), o qual não interfere na análise.

Antes de jogar fora a solução titulada contendo cianeto de potássio, coloca-se aproximadamente 1g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ para converter CN^- em $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ e depois disso lava-se bem o erlemmeyer com água, numa pia.

Calcular a dureza da água e dar o resultado na forma de CaCO_3 , para cada alíquota analisada.

$D = \text{dureza em mg CaCO}_3/\text{Litro}$

$D = [M_{\text{EDTA}} \times \text{mL}_{\text{EDTA}} \times 100,09/100\text{mL}] \times 1000$

Preparação do tampão de pH= 10 ($\text{NH}_4\text{OH}/\text{NH}_4\text{Cl}$)

Dissolver 64g de NH_4Cl em água, adicionar 570mL de NH_4OH concentrado, e diluir para um litro. Este tampão é melhor armazenado em frasco de polietileno para evitar a passagem de íons metálicos do vidro para a solução-tampão.

Determinação de cálcio e magnésio em calcário

Preparação da amostra

Pesa-se 0,5-1,0 g (anotando até $\pm 0,1$ mg) da amostra de calcário (triturada e seca a 100-110°C por duas horas) diretamente num béquer de 150 mL. Adicionam-se 10 mL de água destilada e a seguir 8-10 mL de HCl concentrado, com um conta-gotas, evitando-se qualquer perda devido à efervescência que ocorre durante a reação dos carbonatos com o ácido. Aquece-se a solução resultante durante 15 minutos, adicionam-se 20 mL de água e aquece-se por mais 5 minutos. Filtra-se (em papel-filtro quantitativo), recolhendo-se o filtrado diretamente em balão volumétrico de 100,0 mL. Lava-se o papel-filtro 3 a 5 vezes com pequenas porções de HCl 1% (v/v) a quente, tomando-se o cuidado para não ultrapassar a marca do balão. O resíduo, possivelmente sílica ou carvão vegetal, pode ser desprezado. Resfria-se o balão e dilui-se até a marca com cuidado. Esta solução é chamada de solução estoque.

Determinação de cálcio na amostra

Transfere-se uma alíquota de 5,00 mL da solução estoque para um erlenmeyer de 250 mL. A grandeza da alíquota deve ser decidida com base no teor de cálcio e/ou magnésio na amostra, determinado previamente. Adicionam-se então ao erlenmeyer 2 mL de uma solução de cloridrato de hidroxilamina 10% (m/V), que reduz todo Fe^{3+} presente para Fe^{2+} e Mn^{4+} para Mn^{2+} , e deixa-se o frasco em repouso por 5 minutos. Adicionam-se a seguir 2 mL de trietanolamina (1:1), que age como complexante para os íons Al^{3+} , Mn^{2+} e Fe^{3+} , 5 mL de NaOH 20% (m/V) para elevar o pH até 12 e o indicador (calcon), e juntam-se 50 mL de água destilada, titulando-se a amostra com EDTA $0,02 \text{ mol L}^{-1}$.

No ponto final os últimos traços da cor vermelho-rosado desaparecem e surge uma cor azul, característica do indicador livre. Esta cor deve persistir pelo menos 20 segundos, com a solução sob agitação constante.

Calcular o conteúdo de cálcio da amostra e relatá-la na forma de % CaO (m/m).

$$\% \text{CaO} = \frac{M_{\text{EDTA}} \times V_{\text{EDTA}} \times MM_{\text{CaO}}}{m_{\text{amostra}}} \times 100$$

Comentário

Dependendo da procedência da amostra, pode-se usar alguns cristais de KCN para evitar a interferência de elementos como cobre, níquel e ferro, complexando-os fortemente e impedindo-os de reagirem com o EDTA. Se este reagente for usado, o máximo cuidado deverá ser tomado, seguindo-se as recomendações citadas no processo de determinação da dureza da água.

Determinação conjunta de cálcio e magnésio na amostra

Pipeta-se uma alíquota de 5,00 mL da solução estoque transferindo-a para um erlenmeyer de 250 mL. Adicionam-se 2 mL de cloridrato de hidroxilamina 10% (m/V) e deixa-se repousar por 5 minutos. Adicionam-se 2 mL de trietanolamina (1:1) e, em seguida, 20 mL da solução-tampão de pH 10 ($\text{NH}_4\text{OH}/\text{NH}_4\text{Cl}$). Juntam-se mais 50 mL de água destilada e titula-se com o EDTA $0,02 \text{ mol L}^{-1}$, usando *Ério T* como indicador. O ponto final ocorre quando do desaparecimento da cor púrpura e do aparecimento da cor azul do indicador livre. Também nesta titulação, se for necessário pode-se usar KCN, tomando-se todas as precauções já descritas.

Calcular o teor de $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ nesta titulação. Por diferença tem-se o valor da quantidade de magnésio presente na amostra.

GRAVIMETRIA

Em uma análise gravimétrica utiliza-se uma série de operações para se determinar a quantidade de um constituinte de uma amostra, tanto por pesagem direta do elemento puro, quanto por um de seu derivado, cuja composição é conhecida e bem definida. Esse procedimento analítico constitui-se em método de extensa aplicação na determinação de macroconstituintes de uma amostra.

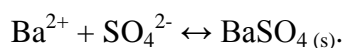
As principais vantagens da análise gravimétrica constituem-se em operações unitárias de fácil execução e utilizar-se equipamentos simples; entretanto, as desvantagens são: necessitar de um tempo muito longo para sua execução e estar sujeita a uma série de erros acumulativos.

No procedimento de uma análise gravimétrica deve-se observar as etapas sucessivas que compõem esse tipo de análise, a saber:

- 1 - Preparação da Amostra;
- 2 - Preparação da Solução - Ataque da Amostra;
- 3 - Precipitação;
- 4 - Digestão;
- 5 - Filtração;
- 6 - Lavagem;
- 7 - Calcinação ou Secagem;
- 8 - Pesagem.

Determinação Gravimétrica de Sulfato

O método baseia-se na precipitação dos íons sulfato com cloreto de bário:



Solubilidade: 0,3 mg BaSO₄/100 ml H₂O (26°C).

O produto obtido é secado a 110°C e em seguida pesado, calculando-se daí a concentração de sulfato na amostra.

Várias substâncias são coprecipitadas, provocando erro na determinação de sulfato. Por exemplo, a coprecipitação de BaCl_2 conduz a resultado mais alto que o esperado, enquanto a coprecipitação de $\text{Ba}(\text{HSO}_4)_2$ leva a um resultado mais baixo (o mesmo fato ocorre quando $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)$ ou $\text{Fe}(\text{HSO}_4)_3$ coprecipitam, pois durante a calcinação verifica-se a volatilização de H_2SO_4).

Não se pode empregar reprecipitações sucessivas para a obtenção de um precipitado mais puro de BaSO_4 , porque não se tem um solvente adequado para dissolução deste composto. A melhor maneira de evitar a contaminação por coprecipitação é remover, *a priori*, as substâncias interferentes, através de uma precipitação, complexação ou qualquer outra transformação química adequada. Assim, os íons Fe^{3+} que são extensamente coprecipitados, geralmente como sulfato básico, podem ser eliminados por meio de uma precipitação prévia na forma de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ou pela redução a Fe^{2+} , que não causam maiores problemas.

Também os íons de Cr^{3+} e Al^{3+} são coprecipitados, ainda que em pequenas quantidades. A presença de Cr^{3+} deve ser evitada porque forma um complexo solúvel com sulfato, $[\text{Cr}(\text{SO}_4)_2]^-$.

Íons NO_3^- e ClO_3^- interferem, mesmo em baixas concentrações, sendo coprecipitados na forma de sais de bário. Esta coprecipitação é minimizada usando-se pequeno excesso de bário na precipitação do sulfato. Neste caso, em que a tendência a coprecipitar é grande, a digestão do precipitado é recomendável.

De um modo geral, adicionando-se a solução de sulfato à solução de bário os erros devidos a coprecipitação de cátions diminuem, mas os devidos a ânions aumentam.

Na prática utiliza-se este procedimento para determinação de bário, sulfato e compostos de enxofre que podem ser quantitativamente oxidados a sulfato. Assim, por exemplo, pode-se determinar o teor de enxofre em compostos orgânicos oxidando-os a sulfato por fusão com peróxido de sódio em ampola de Parr ou pelo tratamento com HNO_3 fumegante em tubo fechado, procedendo-se depois à precipitação com cloreto de bário.

Chumbo e estrôncio podem ser determinados de maneira análoga a do bário, precipitando-os na forma de sulfato. Porém, como nestes casos a solubilidade é maior, deve-se tomar precauções especiais no sentido de reduzi-la, o que se consegue, no caso do SrSO_4 , pela adição de álcool à solução.

solubilidade do PbSO_4 : 1,4 mg/100 ml H_2O (26°C)

solubilidade do SrSO_4 : 15,4 mg/100 ml H_2O (26°C)

Não se recomenda o método gravimétrico para padronização de H₂SO₄ por causa dos erros devidos à coprecipitação.

Procedimento

A solução original é diluída a 100,0 ml num balão volumétrico, com água destilada. Homogeneiza-se a solução e pipeta-se duas amostras de 25,00 ml, colocando-as em béqueres de 400 ml e dilui-se as alíquotas em seguida com 200 ml com água destilada. Adiciona-se ao frasco 1 ml de HCl 1:1, aquece-se a solução à ebulição e adiciona-se, gotejando rapidamente, 100 ml de solução quente de BaCl₂ 1%, através de um tubo capilar (ou pipeta, ou bureta). Durante a adição do cloreto de bário, a agitação deve ser constante. Deixa-se o precipitado depositar por 1 ou 2 minutos e testa-se o líquido sobrenadante com gotas de cloreto de bário 1% para verificar se a precipitação foi completa. Caso ainda ocorra a formação de precipitado adiciona-se lentamente 3 ml de reagente, espera-se depositar e testa-se novamente, repetindo-se essa operação até se ter presente no meio um excesso de cloreto de bário. Deixa-se a mistura em banho-maria por uma hora e depois em repouso por 12 horas para haver digestão do precipitado (no mínimo 1 hora), filtrando-se a seguir em *gouch* de porcelana com camada filtrante de amianto previamente aferido (ou filtrando-se em papel de filtro quantitativo). Lava-se o precipitado com água quente (100 ml) em pequenas porções e depois com álcool. Seca-se em estufa a 110°C por 2 horas (quando se usa papel de filtro na filtração, deve-se calcinar o precipitado a 900°C em mufla. Neste caso deve-se ter cuidado para que não ocorra a redução, pelo carbono, do sulfato de bário a sulfeto de bário. Se isto acontecer pode-se recobrar o material reduzido, adicionando-se 2 gotas de ácido sulfúrico concentrado e calcinando-se novamente o sistema).

. Deixa-se em dessecador por 1 hora e pesa-se, calculando-se a porcentagem de sulfato na amostra.

Sendo *m* a massa de BaSO₄ proveniente da precipitação do sulfato contido no volume da pipeta utilizada para a tomada da alíquota (25,00 ml), tem-se:

$$CSO_4^{2-} \text{ (g/L)} = \frac{m \times 1\,000 \times 96,06}{25,00 \times 233,40}$$

onde 96,06 = fórmula – grama de SO₄²⁻,

233,40 = fórmula – grama do BaSO₄.

BIBLIOGRAFIA

BACCAN, N. et al. **Química Analítica Quantitativa Elementar**. São Paulo: Edgard Blücher; Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 1979.

HARRIS, D. C. **Análise Química Quantitativa**: 6^a ed. Rio de Janeiro: LTC, 2005.

MORITA, T.; ASSUMPCÃO, R, M. V. **Manual de soluções reagentes e solventes**: padronização, preparação, purificação. 2. ed. São Paulo: E. Blucher, 1976, c 1972. 627 p.

OHWEILER, O. A. **Química analítica quantitativa**. 2. ed. Rio de Janeiro: Livros técnicos e científicos. 1976. v. 2, 664 p.

PREGNOLATTO, W.; PREGNOLATTO, N. (Coord.) Métodos químicos e físicos para análise de alimentos. In: _____. **Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz**. 3. ed. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 1985. v. 1.

VOGEL, A. I. **Análise inorgânica quantitativa**: Incluindo análise instrumental elementar. 4. ed. Rio de Janeiro: Guanabara, 1981. 690 p.