

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS



Departamento de Química – ICEx
Curso de Licenciatura em Química
Modalidade: Educação a Distância

Práticas de Análise Quantitativa - Prática

Ione M F Oliveira
Maria José S F Silva
Simone F B Tófani

– 2010 –

Sumário

	Página
Unidade I: Considerações gerais	
Apresentação	03
Aula 1: Introdução à análise volumétrica	07
Unidade II: Volumetria Ácido-Base	
Aula 2: Preparo e padronização de soluções	18
Aula 3: Determinação de ácido acético em vinagre	44
Unidade III: Volumetria de Complexação	
Aula 4: Preparo de solução de EDTA	55
Aula 5: Determinação da dureza da água	66
Aula 6: Determinação de cálcio e magnésio em cálcario	78
Unidade IV: Volumetria de Precipitação	
Aula 7: Preparo e padronização de soluções de AgNO_3 e NH_4SCN	82
Aula 8: Determinação de cloreto em soro fisiológico	98
Aula 9: Determinação de iodeto em xarope	103
Unidade V: Volumetria de Oxirredução	
Aula 10: Preparo e padronização de solução de KMnO_4	109
Aula 11: Determinação permanganimétrica de ferro em minérios	118
Aula 12: Determinação bicromatométrica de ferro em minérios	123
Unidade IV: Análise Gravimétrica	
Aula 13: Determinação de níquel com dimetilglioxima	131

Apresentação

O objetivo de uma análise química quantitativa é a determinação da quantidade de uma ou mais substâncias que compõe uma amostra. Uma amostra é definida como uma porção representativa de um determinado material sob investigação. Amostras podem ser, por exemplo, uma quantidade de solo, de sangue, de água, de minério, de alimentos, *etc.*

Nesta disciplina, serão realizados alguns experimentos envolvendo análises volumétricas e análises gravimétricas. Uma análise volumétrica ou gravimétrica consiste em um método químico de análise onde a quantidade de um analito em uma amostra é determinada por meio de uma reação química, com uma quantidade controlada de um reagente específico cuja concentração é conhecida com exatidão e precisão ditadas pelo experimento ou exigidas pelo operador.

Entre as várias substâncias que formam uma amostra, o **analito** é o objeto da análise quantitativa que se quer fazer. Por exemplo, uma amostra de cimento contém vários derivados do cálcio (silicatos, óxidos e carbonatos) além de óxidos duplos de cálcio e alumínio, $(\text{CaO})_3\text{Al}_2\text{O}_3$, e óxidos múltiplos de cálcio, alumínio e ferro, $(\text{CaO})_4\text{Al}_2\text{O}_3\text{Fe}_2\text{O}_3$. Um experimento pode ser proposto para determinarmos o teor de alumínio no cimento. Neste caso, o alumínio é o analito da análise química desejada. Por outro lado, se desejarmos determinar a quantidade de ferro presente no cimento, o ferro seria o analito. Da mesma forma, poderíamos ter o óxido de cálcio (CaO) como sendo o analito para uma análise química quantitativa de uma amostra de cimento de uma localidade específica.

Na **análise volumétrica**, a concentração de uma espécie de interesse em um material ou em uma amostra deste material é determinada a partir do **volume** de uma solução de concentração exatamente conhecida necessária para reagir quantitativamente com o analito em solução. Na **análise gravimétrica**, o analito é também determinado por meio de uma reação química, mas a sua quantificação é realizada a partir da **massa do produto formado**. Em ambos os procedimentos ou métodos, a quantidade do analito presente na amostra sob investigação é determinada através de cálculos simples e elementares, envolvendo relações estequiométricas definidas pela(s) reação(ões) química(s) escolhida(s) para o trabalho.

As atividades propostas para o conjunto de aulas práticas a serem realizadas se fundamentam na teoria desenvolvida simultaneamente na parte teórica dessa disciplina.

Esperamos que essa disciplina ofereça subsídios para que, cada vez mais, vocês tenham autonomia, destreza no manuseio de reagentes e equipamentos, organização e segurança num laboratório, além de desenvolver capacidade crítica para discutir resultados, e num futuro breve, propor experimentos alternativos a serem realizados em uma sala de aula.

Nossas atividades de laboratório serão iniciadas, de uma forma padrão, com uma seção introdutória onde alguns conceitos e técnicas serão apresentados e/ou revistos. Neste momento, alguns termos usuais serão definidos, de modo que a descrição e o desenvolvimento dos experimentos sejam compreendidos de maneira simples e concatenados aos conhecimentos teóricos prévios de química já bem fundamentados. Em cada aula serão apresentados: as etapas a serem seguidas, de acordo com os procedimentos adotados para cada experimento, alguns aspectos básicos de tratamento estatístico dos valores numéricos das medidas feitas, o reconhecimento e a utilização de materiais de laboratório, os tipos de reagentes utilizados e finalmente as várias formas de expressar a concentração de uma determinada solução. Os experimentos de análise volumétrica a serem realizados nesta disciplina são baseados em diferentes reações em equilíbrio. São eles:

1. Determinação de espécies ácidas e básicas baseadas em reações que envolvem equilíbrio ácido e base.
2. Determinação de metais ou ligantes por meio de reações envolvendo o equilíbrio de complexação.
3. Determinações de alguns ânions por reações que envolvem o equilíbrio de solubilidade.
4. Determinações de espécies oxidantes ou redutoras quantificadas por reações envolvendo o equilíbrio de oxirredução.

Um último experimento para uma determinação gravimétrica será também realizado, a determinação gravimétrica de níquel por meio de reação com a dimetilglioxima. Um agente complexante muito seletivo para esse meta, como já visto em Análise Qualitativa.

Para que todos os experimentos sejam executados de modo seguro algumas recomendações e cuidados são sempre necessários.

Recomendamos que:

- ✓ Utilizem um avental ou jaleco sempre, de preferência longo e de mangas compridas.
- ✓ Vistam-se adequadamente, sempre usando calças compridas e sapatos fechados.
- ✓ No caso de cabelos longos, mantenha-os sempre presos.
- ✓ Não coma e nem beba no laboratório.
- ✓ Mantenham as mãos sempre limpas e nunca as levem à boca.
- ✓ Façam uma leitura das unidades I, II e III do material instrucional da disciplina Técnicas Básicas e Segurança de Laboratório I. As informações lá contidas serão

muito utilizadas em nossas aulas experimentais. Mantenham esse material sempre próximo.

- ✓ Leiam antecipadamente os textos relacionados à aula prática prevista.
- ✓ Reconheçam e discutam, de forma presencial ou utilizando os fóruns adequados, disponíveis na sua plataforma de estudo, os aspectos teóricos e práticos importantes para a aula que será realizada.
- ✓ Sigam de modo correto e fiel o roteiro da aula proposta.
- ✓ Interpretem e discutam os resultados com seus colegas, tutores e professores da disciplina.
- ✓ Tenham sempre um caderno de laboratório para anotações devidas. Não recomendamos de forma alguma que folhas avulsas sejam utilizadas para os registros e anotações de observações e resultados obtidos no laboratório.

Alguns cuidados são sempre necessários:

- ✓ Limpem a bancada de trabalho antes e após o término do experimento.
- ✓ Mantenham sempre organizada a bancada de trabalho.
- ✓ Todo o material a ser utilizado deve ser previamente lavado com água e sabão, seguido de um enxague exaustivo e, finalmente, lavado com água destilada.
- ✓ Após o uso, todo material deve ser lavado e guardado em local apropriado.
- ✓ Toda a vidraria deve ser identificada com o nome do reagente que está sendo utilizado.
- ✓ Nunca misturem as tampas e rolhas dos frascos utilizados.
- ✓ Nunca coloquem tampas com a boca sobre a bancada.
- ✓ Conservem os frascos sempre fechados.
- ✓ Não recolorem nos frascos de origem as soluções que sobraram.
- ✓ Não misturem substâncias.
- ✓ Após o uso, deixar os reagentes nos devidos lugares.

Nesta disciplina, um relatório será requerido e redigido, em parte, durante a aula. Redijam um relatório cuidadoso, fiel e acurado documentando o trabalho realizado, os resultados

encontrados e as interpretações alcançadas. Os principais tópicos que devem ser apresentados neste relatório:

1. Identificação.
 - a. Título da experiência
 - b. Componentes do Grupo
 - c. Turma
 - d. Data e localidade
2. Introdução, explicando e justificando o tema de estudo.
3. Objetivos a serem alcançados pelo experimento.
4. Planejamento do procedimento experimental.
 - a. Equações balanceadas que descrevem as reações químicas.
 - b. Cálculos prévios à realização do experimento.
 - ✓ Relação de material utilizado
 - ✓ Vidraria com capacidades grafadas adequadamente
 - ✓ Equipamento
 - ✓ Reagentes
 - ✓ Soluções estoque com concentrações devidamente registradas
 - ✓ Soluções padrão com concentrações devidamente registradas
5. Procedimentos experimentais propostos.
6. Apresentação dos dados e resultados obtidos.
 - a. Apresentação dos dados obtidos com suas respectivas unidades em forma de tabelas ou gráficos com os seus devidos títulos ou legendas.
 - b. Descrição simples dos cálculos realizados.
 - c. Apresentação sintética dos resultados. Uma boa prática é apresentar os resultados na(s) mesma(s) tabela(s) ou gráfico(s) onde os dados obtidos experimentalmente foram apresentados.
 - d. Descrição do tratamento estatístico realizado.
 - e. Apresentação final do resultado com os erros encontrados e unidades corretamente indicadas.
7. Discussão dos resultados.
8. Conclusão.
9. Bibliografia.

Aula 1

Introdução à Análise Quantitativa

Meta

Introduzir termos e conceitos mais comumente empregados nas determinações quantitativas de espécies químicas (átomos, grupo de átomos, moléculas e seus íons) por métodos volumétricos e gravimétricos clássicos de análises químicas.

Objetivos

Ao final desta aula, o aluno deverá ser capaz de:

- ✓ Conhecer os níveis de abordagem da Química Analítica Quantitativa.
- ✓ Reconhecer a diferença entre uma análise e uma determinação de espécies químicas presentes em uma amostra.
- ✓ Conhecer as diferentes etapas de uma análise química.
- ✓ Reconhecer os principais materiais, reagentes e solventes utilizados nas análises quantitativas, em um laboratório de química.
- ✓ Discutir as formas corretas para se expressar os resultados quantitativos de medidas obtidas em trabalhos experimentais.
- ✓ Conhecer o significado físico e a importância dos algarismos significativos para se expressar os resultados de medidas experimentais, o uso de médias aritméticas simples, cálculo de erros relativos e desvio padrão para um conjunto de dados obtidos por métodos experimentais.

1. Introdução

Uma análise química é um processo de caracterização qualitativa e quantitativa empregado na determinação da constituição química de uma amostra de um material. Esse processo se desenvolve em várias etapas, que se inicia com a coleta e o preparo correto de uma amostra a ser estudada e se encerra com o relato do resultado final apresentando os aspectos qualitativos da amostra e as proporções quantitativas de seus constituintes. A etapa de uma análise química que envolve os procedimentos teóricos e práticos que conduzem a um conjunto de resultados da quantidade (*i.e.* um resultado quantitativo) de um determinado constituinte em uma amostra é normalmente denominada “uma determinação química”, ou simplesmente uma “determinação”.

Uma análise química quantitativa pode ser realizada para atender a diferentes propósitos e condições de exigência. Também ela deve, inevitavelmente, ser realizada por um(a) operador(a): o(a) analista.

Para as situações mais simples encontradas, um(a) analista segue incondicionalmente um conjunto de instruções detalhadas e pré-definidas; este(a) analista torna-se um(a) operador(a) equivalente a um simples autômato. Neste caso ele pode, naturalmente, ser substituído por uma máquina adequada. Entretanto, reconhecemos que, mesmo para essa situação, que algo mais que uma simples capacidade para seguir um conjunto de instruções pré-definidas é desejável (ou mesmo necessário) para esse(a) operador(a), pois perturbações não previstas podem dificultar ou impedir a obtenção de um resultado correto ou confiável de uma análise química simples. Um(a) operador(a) confiável deve ter o conhecimento teórico, habilidade e experiência necessários para reconhecer esses problemas que irão afetar o processo requerido de determinação qualitativa e quantitativa de espécies químicas presentes em uma amostra. Uma supervisão ou, pelo menos, uma observação constante pelo(a) operador(a) é absolutamente necessária.

Em um grau intermediário, o(a) analista pode ter que decidir entre diferentes métodos de análise quantitativos para ser ou serem utilizados em uma análise química. Ele(a) deve estar treinado(a) e ter habilidades necessárias para realizar qualquer um desses possíveis experimentos. Ocasionalmente, a escolha do método a ser empregado pode não ser simples a priori; o(a) analista deve ter em mente os vários fatores que podem influenciar o trabalho analítico e considerá-los equilibradamente antes que uma decisão seja feita. Para tal, conhecimentos teóricos, experiência e atendimentos a certos requisitos bem estabelecidos são os fatores que devem ser considerados.

Nos casos mais avançados, o(a) analista enfrenta problemas de ter que modificar ou adaptar métodos bem conhecidos de análises para propósitos particulares que lhe são apresentados ou mesmo tem que estabelecer novas abordagens e/ou métodos de análises químicas para serem utilizadas nos trabalhos de elucidação qualitativa e quantitativa da constituição de espécies raras ou de novos materiais desenvolvidos e sintetizados em laboratório. Esses aspectos básicos, entre outros específicos, mostram a diferença entre um simples usuário da Química Analítica e um profissional qualificado e com conhecimento e especificidade suficiente para propor e modificar métodos de análises em geral. Portanto, ao(à uma) operador(a) é sempre desejável, requerido e recomendado ter um conhecimento um pouco mais avançado de uma teoria básica que lhe permite a escolha de métodos de análises adequados e alternativas pertinentes e factíveis para as metodologias padrão e bem estabelecidas.

2. O processo analítico

As principais etapas de uma análise química são, em linhas gerais, sequenciadas como:

- a. Obtenção de uma amostra representativa do material que se deseja determinar algum(ns) de seu(s) constituinte(s). Essa etapa inclui a coleta e a preservação da integridade da amostra bruta e, é conhecida como **amostragem**.

- b. Escolha do método de determinação da quantidade do constituinte selecionado, o chamado analito, levando-se em consideração os vários fatores que podem influenciar este estudo. Para citar alguns desses fatores, temos a quantidade, constituição e número de amostras disponíveis, o teor do constituinte a ser determinado, a exatidão requerida para a determinação desejada, as interferências passíveis ao método experimental escolhido, a rapidez com que o processo de análise é realizado e o seu custo, a disponibilidade de equipamentos e pessoal para a realização dos experimentos, *etc.*.

Para cada método escolhido, devemos descrever o problema a ser solucionado:

- i) Com relação à **quantidade de amostra** disponível os métodos de análise podem ser classificados como:
 - Macrométodos quando temos mais que 0,1 g de amostra;
 - Semimicrométodos quando a quantidade de amostra disponível está entre 0,1 e 0,01 g;
 - Micrométodos quando a quantidade de amostra disponível está entre 0,01 e 0,001 g;
 - Submicrométodos quando a quantidade de amostra disponível está entre 0,001 e 0,0001 g;
 - Ultramicrométodos quando temos menos que 10^{-4} g de amostra.

- ii) Com relação ao teor na amostra, o analito pode ser classificado como:
 - Constituinte maior, se a sua quantidade estiver entre 1 e 100 % na amostra;
 - Constituinte menor, se a sua quantidade estiver entre 1e 0,01 % na amostra;
 - Microconstituinte ou traço, se a sua quantidade for menor que 0,01 % na amostra.

Para os casos onde os componentes maiores estão presentes, são perfeitamente aplicáveis os métodos analíticos clássicos, isto é, os métodos gravimétricos e volumétricos. Estes se prestam à determinação de componentes presentes em uma amostra nas proporções entre 0,1 e 100 %. Por

outro lado, para participações em amostra nas proporções entre 0,01 e 0,1 %, o uso desses métodos clássicos de análise torna-se bastante limitado. Quando o analito se encontra na forma de traços, a aplicação de um método volumétrico ou gravimétrico em escala macroanalítica exige uma quantidade de amostra muito grande e o processo torna-se impraticável. Quando o analito se encontra na amostra na extensão de apenas algumas partes por milhão ou menos, é necessário recorrer à métodos altamente sensíveis, que, por isso mesmo, são capazes de operar com amostras cuja quantidade seja analiticamente razoável.

Os métodos de análise quantitativa se diferenciam grandemente quanto à sua exatidão. Em condições favoráveis, os métodos gravimétricos e volumétricos podem alcançar um nível de exatidão correspondente a um erro relativo de 0,1 %. Mais corretamente, este nível de exatidão deve somente ser esperado quando os referidos métodos de análise são aplicados à determinação de espécies presentes em uma amostra em proporções maiores ou iguais a 10 % de sua massa total; quando o componente se situa na faixa de 1 a 10 %, o erro relativo é, ordinariamente, ainda menor do que 1 %. Porém, para teores do analito menores que cerca de 0,1 % (traços do analito estão presentes na amostra) o erro relativo aumenta e pode alcançar erros na cada de algumas dezenas percentuais. A inadequação dos métodos clássicos na determinação de traços de um analito impõe, para esse fim, o uso de métodos instrumentais apropriados. Os erros relativos introduzidos nos métodos instrumentais podem alcançar valores entre 1 a 5 %, ou ligeiramente maiores.

- c. Pré-tratamento da amostra. Para uma maior representatividade, homogeneidade e facilidade de solubilização é necessário fazer um tratamento prévio da amostra. Os pré-tratamentos mais comuns consistem na redução da amostra bruta à uma amostra adequada para manuseio no laboratório, secagem, trituração, peneiramento, pré-filtração e uma estimativa prévia de sua concentração, no caso de se tratar de amostras líquidas. O pré-tratamento a ser utilizado depende, naturalmente, da natureza da amostra, do objetivo da análise e do método de medida utilizado.
- d. Solubilização de uma quantidade exata da amostra. Se a amostra é sólida, essa etapa é denominada **abertura da amostra**, é feita, mais comumente, por ataque com ácidos ou por fusão com um fundente adequado. Após a abertura, no prosseguimento da análise, a amostra é retomado com água.
- e. Eliminação das interferências analíticas, introduzidas ou já presentes na amostra, na determinação do constituinte desejado. Frequentemente um método de análise escolhido não

é específico para um determinado constituinte do material submetido à análise, o que implica, portanto, na necessidade de se eliminar as interferências introduzidas pelos outros constituintes da amostra que não são alvo da investigação quantitativa proposta. A interferência analítica introduzida por uma espécie pode ser eliminada por meio de reações de complexação, por mudanças no estado de oxidação, por precipitação e posterior filtração, entre outros métodos, que permitem uma neutralização da presença destes interferentes na realização do experimento.

- f. Execução da determinação para a quantificação do(s) constituinte(s) desejado(s), pelo(s) método(s) de análise adequado(s).
- g. Cálculo do resultado, que deve ser expresso levando-se em consideração a exatidão do método e a precisão das medidas feitas.

3. Material de Laboratório

Para determinações quantitativas onde utilizaremos métodos químicos ou clássicos de análise devemos ter um laboratório de análise química equipado com balança analítica, béquer, provetas, erlenmeyer, pipetas graduadas e volumétricas, buretas, e balões volumétricos de diversas capacidades e funis para filtrações.

Destacamos aqui o uso de vidrarias volumétricas de grande precisão: buretas, pipetas graduadas e volumétricas e balões volumétricos.

No livro da disciplina Técnicas Básicas de Laboratório I, Unidade III - Aferição de Materiais Volumétricos de Vidro - a descrição destes materiais é feita em detalhes. Para a presente disciplina queremos que esses conhecimentos estejam bem consolidados. Para tal, sugerimos a vocês retornarem ao material instrucional de Técnicas Básicas de Laboratório I e lerem esta unidade. É necessário que tenham destreza na utilização destes equipamentos volumétricos de medidas, conhecendo bem a maneira correta de manuseá-los, o fim a que eles se destinam, o modo como a limpeza deve ser procedida, o processo de aferição e, finalmente, a forma correta de expressar os volumes que neles podem ser medidos.

Para relembrarmos alguns aspectos importantes relacionados à materiais de laboratório e seus usos, alguns exercícios são propostos a seguir. Para resolvê-los será necessário o uso do Quadro 1 que apresenta as especificações oficiais, com seus respectivos desvios padrão, estabelecidas pelo *U. S. National Bureau of Standards* para as vidrarias volumétricas mais comumente usadas nos laboratórios. Atentem-se que com o uso, ou até mesmo quando não se

confia nas especificações fornecidas por um fabricante, a vidraria volumétrica deve ser aferida e os novos valores dos desvios padrão devem ser determinados.

Quadro 1: Desvio padrão para vidraria volumétrica mais comum de laboratórios.

Capacidade (mL)	Desvio padrão (mL)		
	Bureta	Pipeta	Balão volumétrico
0,5		$\pm 0,006$	
1		$\pm 0,006$	$\pm 0,02$
2		$\pm 0,006$	$\pm 0,02$
3		$\pm 0,01$	
4		$\pm 0,01$	
5	$\pm 0,01$	$\pm 0,01$	$\pm 0,02$
10	$\pm 0,02$	$\pm 0,02$	$\pm 0,02$
15		$\pm 0,03$	
20		$\pm 0,03$	
25	$\pm 0,03$	$\pm 0,03$	$\pm 0,03$
50	$\pm 0,05$	$\pm 0,05$	$\pm 0,05$
100	$\pm 0,10$	$\pm 0,08$	$\pm 0,08$
200			$\pm 0,10$
250			$\pm 0,12$
500			$\pm 0,20$
1000			$\pm 0,30$
2000			$\pm 0,50$

Exercícios de fixação

Procure resolver os problemas propostos, inicialmente de forma individual. Em seguida discuta suas dúvidas com seus colegas e ajude-os também em suas dúvidas. Utilize de forma proveitosa os fóruns próprios abertos na sua plataforma de ensino para realizar essas discussões. Finalmente, amplie esta discussão com seus tutores e professores.

1. Balanças analíticas são utilizadas para a medida de massa com grande precisão e exatidão. As especificações mais importantes de uma balança são: precisão, exatidão, capacidade e sensibilidade. Procure em um dicionário o significado dessas palavras e, a seguir, defina-as da forma como você as entendeu.
2. Cite duas fontes de erros que uma pesagem de uma massa de uma amostra pode gerar.
3. Buretas são vidrarias usadas para escoar volumes variáveis de um líquido. Pede-se:
 - a. Descreva a maneira correta de se realizar a limpeza de uma bureta.
 - b. Descreva um procedimento correto para se aferir uma bureta.
 - c. Expresse corretamente a capacidade de uma bureta de 10, 25, 50 e 100 mL, indicando os seus respectivos desvios padrão.
 - d. Quantos algarismos significativos há nos valores 10,00 mL e 100,0 mL? Esses valores representam os resultados de medidas de volumes feitas com uma bureta de 100 mL.
 - e. Quantas decimais são utilizadas para representar a capacidade volumétrica máxima de buretas de 10,00 mL e 100,0 mL?
4. Balões volumétricos são utilizados para se preparar soluções com concentrações exatamente conhecidas. Essas vidrarias não devem ser utilizadas para armazenar soluções por um longo período de tempo.
 - a. Descreva a maneira correta de se realizar a limpeza de um balão volumétrico.
 - b. Descreva o procedimento correto que deve ser utilizado para se aferir um balão volumétrico.
 - c. Expresse corretamente a capacidade de um balão volumétrico de 10, 25, 50 e 100 mL, indicando os respectivos desvios padrão.
5. Pipetas volumétricas são vidrarias utilizadas para transferir com exatidão volumes conhecidos de um líquido.
 - a. Descreva a maneira correta de se realizar a limpeza de uma pipeta.
 - b. Descreva um procedimento correto para se aferir uma pipeta.
 - c. Expresse corretamente a capacidade de uma pipeta de 2, 25, 50 e 100 mL, indicando os seus respectivos desvios padrão.

Complete a tabela abaixo, acrescentando, nas colunas adequadas, a expressão correta da capacidade dos equipamentos volumétricos com os seus respectivos desvios padrão. Inclua,

também, o número de algarismos significativos e o número de decimais de cada medida volumétrica representada. Utilize o Quadro 1 para obter as informações necessárias.

Equipamento volumétrico	Capacidade com o desvio padrão (mL)	Número de algarismos significativos utilizados	Número de decimais utilizadas
Pipeta de volumétrica 0,5 mL			
Pipeta de 2			
Pipeta volumétrica de 4 mL			
Bureta de 5 mL			
Balão volumétrico de 5 mL			
Bureta de 10			
Pipeta volumétrica de 20 mL			
Bureta de 25			
Balão volumétrico de 25 mL			
Bureta de 50			
Pipeta volumétrica de 50 mL			
Bureta de 100			
Pipeta volumétrica de 100 mL			
Balão volumétrico de 250 mL			
Balão volumétrico de 500			± 0,20
Balão volumétrico de 2000			± 0,50

4. Reagentes usados em laboratórios

Uma grande variedade de reagentes é encontrada no comércio para atender ao consumo industrial, para uso doméstico e para uso em laboratórios. Como a utilização de um reagente para fins analíticos é condicionada, via de regra, à sua pureza, faz-se necessária uma consideração sobre os reagentes químicos disponíveis no mercado.

Os **reagentes técnicos** ou **de grau comercial** não são, geralmente, usados em laboratórios de Química Analítica, pois são fabricados em grande escala para uso industrial. Porém, esses reagentes técnicos podem conter muitas impurezas.

Os **reagentes USP** (*U.S. Pharmacopeia*) são purificados para atenderem a alguns testes para a presença de algumas impurezas relacionadas aos riscos que podem trazer à saúde de um indivíduo. No entanto, os reagentes USP podem conter impurezas não nocivas e não testadas. Esses reagentes podem ser adequados para usos em laboratório.

Os **reagentes quimicamente puros** são de pureza indefinida, porém mais puros que os reagentes USP. Muitos deles são preparados pelos mesmos processos utilizados no preparo dos reagentes analíticos, mas, no entanto, são comercializados com uma pureza não especificada.

Os **reagentes analíticos ou reagentes p.a.** (pró-análise) são fabricados, purificados e testados para assegurar que o teor de suas impurezas esteja abaixo dos limites máximos estabelecidos. Nos seus rótulos são especificados os limites máximos de impurezas detectados. Os reagentes analíticos são os recomendados para as análises químicas onde é requerido um grau maior de precisão é requerido.

Existem ainda os reagentes de pureza especial, destinados a usos específicos, como, por exemplo, os reagentes de pureza espectroscópica, pureza cromatográfica, *etc.*.

Os reagentes analíticos têm a sua qualidade garantida pelo fabricante até o momento em que é rompido o selo original do recipiente. A partir daí, a responsabilidade torna-se exclusiva do usuário do produto adquirido.

5. Erros em Química Analítica

Em uma análise quantitativa é comum realizarmos repetidamente (duas ou mais vezes) a determinação experimental de um analito em uma dada amostra. Este é um processo de se fazer medidas em **replicata**. Com esse procedimento obtemos um conjunto de medidas experimentais que precisa ser cuidadosa e criteriosamente anotada. Para que essas medidas (em geral expressas na forma de números) possam ser corretamente utilizadas, faz-se necessário que um grupo de tratamentos numéricos seja realizado para que o resultado final seja expresso de forma precisa e exata.

Os resultados das medidas em replicata raramente têm exatamente os mesmos valores numéricos e o analista tem em mãos o problema de definir qual o melhor resultado entre os encontrados. Esses resultados tendem a variar em torno de um valor médio, e esta média é o que mais frequentemente é registrado como o resultado do conjunto das medidas feitas.

As medidas em replicata contribuem de duas maneiras para que se tenha uma confiança nos resultados das análises químicas realizadas. Primeiro, o valor médio obtido provavelmente estará mais próximo do valor verdadeiro (porém desconhecido) da medida que se quer conhecer, do que

qualquer um dos valores individuais encontrados; segundo, a dispersão dos valores das replicatas com relação ao valor médio pode-nos informar muito sobre a qualidade das medidas individuais coletadas.

É muito importante expressar corretamente os resultados quantitativos obtidos a partir de medidas experimentais. Para isto, ao expressarmos os resultados de cada replicata temos que observar atentamente o uso correto dos algarismos que serão significativos para traduzir com fidelidade a qualidade das medidas experimentais realizadas. Também, para manipular esses números será necessário conhecer as regras que são utilizadas para operações mais comuns como adição, subtração, multiplicação e divisão. Essas serão as chamadas regras para se tratar algarismos significativos.

Para cada medida experimental feita, utilizando um instrumento de medida adequado, há uma incerteza associada. Isto pode ser facilmente reconhecido, pois, mesmo que façamos repetidas medidas, utilizando exatamente o mesmo procedimento e com os mesmos instrumentos empregados, iremos encontrar valores que podem (e certamente irão) diferir uns dos outros. A razão para isto é que o resultado de um conjunto de medidas de um mesmo sistema experimental é afetado pelos erros inerentes aos instrumentos utilizados nas medições, erros introduzidos pelo operador e erros inerentes ao próprio método de determinação escolhido.

Para a apresentação do resultado de um conjunto de medidas experimentais de uma mesma quantidade é imprescindível uma avaliação da presença e propagação dos erros associados. Entretanto, não temos somente as incertezas enumeradas no parágrafo acima, mas também outras fontes de erros que podem influenciar na incerteza de uma medida experimental. Isto pode ocasionar resultados divergentes e algumas vezes desprovidos de confiança. Esses erros dificultam a obtenção de um resultado final conclusivo e, portanto, na forma como ele deve ser expresso. Para resolver tal dificuldade, um tratamento estatístico é realizado antes da apresentação do resultado final de um conjunto de medidas experimentais.

Para rever todas essas formas de avaliar e expressar os resultados experimentais para determinações quantitativas de analitos, recomendamos que o material instrucional da disciplina Técnicas Básicas de Laboratório I, Unidade II – Tratamento de dados experimentais – seja primorosamente revisto. Recomendamos, também, que, feita essa revisão, os exercícios de fixação abaixo propostos a seguir, sejam resolvidos. Isto será muito útil para um melhor entendimento e acompanhamento dos conteúdos das aulas experimentais que acompanham a presente disciplina.

Autoavaliação

1. Efetue as operações indicadas e expresse o resultado com o número de significativos corretos.

a. $24,36 + 590,9087 + 45,4 + 345,9087 =$

b. $1,67 \times 10^2 + 5,895 \times 10^6 + 4,90387 \times 10^4 =$

c. $36,98765 - 2,7 - 4,98563 =$

d. $3,4768 \times 3,89456 \times 7,96 =$

2. Em determinações quantitativas de um analito em uma amostra, é necessário realizar alguns cálculos para se expressar corretamente a sua concentração a partir dos dados obtidos por métodos experimentais. Expresse as seguintes concentrações com o número de algarismos significativos adequados.

a. $\% m/m \text{ de KBr} = \frac{0,1235 \text{ g L}^{-1} \times (8,70 \times 10^{-3}) \text{ L} \times 100,00}{0,1500 \text{ g}}$

b. $C \text{ mol L}^{-1} = \frac{0,1349 \text{ g}}{34,032 \text{ g mol}^{-1} \times 20,70 \times 10^{-3} \text{ L}}$

3. Uma amostra de leite em pó pesando $14,5000 \pm 0,0001 \text{ g}$, foi dissolvida em água destilada e transferida para um balão volumétrico de $100,00 \pm 0,08 \text{ mL}$. Três alíquotas de $10,00 \pm 0,02 \text{ mL}$ foram retiradas da amostra e transferidas para um erlenmeyer. A seguir, à essas alíquotas foram adicionados $5,0 \text{ mL}$ de uma solução tampão $\text{pH}=11,5$. Essas alíquotas foram, então, tituladas com solução de EDTA de concentração $0,01538 \pm 0,00004 \text{ mol L}^{-1}$. Nessas titulações foi gasto um mesmo volume de $31,70 \pm 0,05 \text{ mL}$. A concentração de cálcio encontrada no leite em pó foi de $1,347644 \% m/m$. Expresse o resultado final da medida realizada com a incerteza associada aos processos de medida.
4. Uma determinação quantitativa foi realizada para os íons de ferro(II) presentes em um medicamento para anemia. A volumetria de oxirredução foi o método escolhido para este trabalho. Nas titulações realizadas, três alíquotas de $50,00 \text{ mL}$ do medicamento foram transferidas para um erlenmeyer de 250 mL e tituladas com $25,50$; $25,70$ e $25,40 \text{ mL}$ de solução $0,0150 \text{ mol L}^{-1}$ de KMnO_4 . As concentrações de Fe^{2+} encontradas foram, respectivamente, $0,0765 \text{ mol L}^{-1}$, $0,0771 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,0762 \text{ mol L}^{-1}$. Calcule o valor médio da concentração, o desvio padrão associado e o desvio padrão da média.

Aula 2

Preparo e Padronização de Soluções

Meta

Preparo e padronização de soluções aquosas de hidróxido de sódio, NaOH, permanganato de potássio, KMnO_4 , e ácido clorídrico, HCl, expressando a concentração de diferentes maneiras.

Objetivos

Ao final desta aula, o aluno deverá ser capaz de:

- ✓ Preparar soluções a partir de reagentes sólidos ou líquidos.
- ✓ Expressar de diferentes maneiras as concentrações de soluções.
- ✓ Fazer cálculos prévios da quantidade de reagentes sólidos ou líquidos necessária para o preparo de soluções com concentrações pré-estabelecidas.
- ✓ Fazer cálculos prévios para o preparo de soluções diluídas a partir de soluções estoque.
- ✓ Padronizar uma solução aquosa.
- ✓ Reconhecer vidrarias volumétricas utilizadas no preparo e padronização de soluções.
- ✓ Definir alguns termos usuais no preparo e padronização de soluções aquosas.

1. Introdução

Nesta aula serão preparadas soluções estoque de volumes especificados de soluções $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de permanganato de potássio, KMnO_4 , de ácido clorídrico, HCl, e de hidróxido de sódio, NaOH. A partir da solução inicialmente preparada de KMnO_4 , serão planejadas, e executadas estratégias, para se obter soluções mais diluídas $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, $2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e $1 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ deste sal. Na sequência, a solução de hidróxido de sódio e de ácido clorídrico serão padronizadas utilizando uma solução de biftalato de potássio, $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_2\text{K}$ e carbonato de sódio, Na_2CO_3 , respectivamente, que, como veremos, são padrões primários indicados para esse fim. Antes de iniciarmos os trabalhos no laboratório, vamos, inicialmente, lembrar a definição de solução e as maneiras como suas concentrações podem ser expressas mais comumente. Também faremos um breve resumo dos principais aspectos do uso de soluções para fins analíticos e da

titulação, uma técnica química fundamental empregada na determinação de concentrações desconhecidas de soluções.

1.1 Soluções

Soluções são misturas homogêneas de duas ou mais substâncias. Geralmente, a substância presente em maior quantidade em uma solução é denominada de solvente e a(s) outra(s) substância(s) de soluto.

O solvente mais comumente usado no preparo de soluções é a água. A água é conhecida como o solvente universal e suas soluções são chamadas soluções aquosas. Isso não significa que a água seja o único solvente disponível e o único a ser utilizado em química preparativa. Algumas soluções utilizam outros solventes como etanol, clorofórmio, amônia, bases, ácidos, *etc.*. Esses casos ocorrem, normalmente, quando o soluto não é solúvel em água. Igualmente importante, é saber que nem todos os solventes empregados são líquidos. Soluções podem ter como solventes um sólido ou mesmo um gás.

Quando uma solução é preparada, sua completa especificação exige que sejam informados o solvente e o(s) soluto(s). Também, é fundamental a informação da quantidade de soluto(s) e solvente adicionados. As quantidades de soluto(s) e solvente presentes em uma solução podem ser expressas de forma absoluta ou relativa. No primeiro caso, podemos ter uma solução contendo 0,1 mg de NaCl dissolvidos em 1 L de água, por exemplo, ou mesmo 5 mL de clorofórmio, CHCl_3 () em 500 mL de benzeno, C_6H_6 , como um segundo exemplo. Concentrações expressas de forma relativa contemplam uma solução 3% v/v de água oxigenada (uma solução formada pela dissolução de peróxido de hidrogênio, H_2O_2 , em água) ou 30 % m/v de uma solução de etanol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, em água, por exemplo. Essas relações quantitativas de solvente e soluto(s) presentes em uma solução são denominadas de **concentração de uma solução**. Na próxima seção serão apresentadas algumas das maneiras mais comumente empregadas para se expressar a concentração de uma solução.

1.2 Algumas maneiras usuais de se expressar a concentração de uma solução

Existem várias maneiras de se expressar a concentração das soluções. As mais utilizadas são:

a. Concentração em mol L⁻¹ (ou mol/L)

A concentração de uma solução (expressa em mol L⁻¹) é definida como a quantidade de matéria do soluto contida em 1 litro da solução.

$$C(\text{mol L}^{-1}) = \frac{n \text{ (mol)}}{V(\text{L})} \quad (2.1)$$

A quantidade de matéria n presente em uma massa m de uma amostra de uma substância pura de massa molar M é calculada pela razão

$$n = \frac{m}{M}.$$

A unidade da quantidade de matéria é o mol. Utilizando a massa da amostra em gramas (g), a massa molar em gramas por mol (g mol⁻¹) e o volume em litros (L), a concentração de uma solução pode ser calculada por:

$$C(\text{mol L}^{-1}) = \frac{m \text{ (g)}}{M(\text{g mol}^{-1}) \times V(\text{L})} \quad (2.2)$$

Um exemplo: a concentração de uma solução preparada pela adição de 5 g de sacarose (C₁₂H₂₂O₁₁, massa molar $M = 342,24 \text{ g mol}^{-1}$) em 200 mL de água é:

$$C = \frac{5 \text{ g}}{(342,24 \text{ g mol}^{-1}) \times (0,2 \text{ L})} = 0,073 \text{ mol L}^{-1}.$$

b. Porcentagem

• **Porcentagem massa por volume (% m/v)**

A porcentagem em massa por volume (m/v) nos informa a massa do soluto, em g, contida em 100 mL da solução.

Exemplo: Uma solução de NaOH a 40% m/v contém 40 g de NaOH em 100 mL de solução.

• **Porcentagem massa por massa (%m/m)**

A porcentagem em massa por massa (m/m) nos informa a massa do soluto, em g, contida em 100 g da solução.

Exemplo: O ácido clorídrico a 37 % m/m contém 37 g de HCl em 100 g de solução.

- **Porcentagem volume por volume (% v/v)**

A porcentagem em volume por volume (v/v) informa o volume do soluto, em mL, contido em 100 mL da solução.

Exemplo: Uma solução aquosa de etanol a 5 % v/v contém 5 mL de etanol em 100 mL de solução.

- c. **Concentração em g L^{-1} (ou g/L)**

A concentração em g L^{-1} expressa a massa do soluto, em g, contida em 1 L da solução.

Exemplo: Uma solução de 1 mg de sulfato de cobre, CuSO_4 , dissolvido em 100 mL de amônio, NH_3 , tem uma concentração de 10^{-2} g L^{-1} .

- d. **Partes por milhão (ppm)**

Esta terminologia é usada para expressar concentrações de espécies presentes em uma solução em quantidades muito pequenas. 1 ppm representa uma parte, em massa, da espécie em estudo em 1.000.000 de partes, em massa, da amostra. Com esta definição, podemos escrever, equivalentemente:

$$1 \text{ ppm} = 1 \text{ mg da espécie} / 1 \text{ Kg de amostra}$$

$$1 \text{ ppm} = 1 \text{ }\mu\text{g da espécie} / 1 \text{ g de amostra}$$

Acima, $1\mu = 1 \text{ micron} = 10^{-6}$. Por exemplo, a quantidade permitida de íons ferro dissolvidos em água potável não deve ser maior que 1 ppm (aproximadamente 1 mg por litro, admitindo que a densidade da água seja 1 g mL^{-1}). Pode-se expressar concentrações ainda menores, como o ppb que significa 1 parte por bilhão. Por exemplo 1 ppb é igual a 1 ng de uma espécie contida em 1 g de amostra.

1.3 Uso de soluções para fins analíticos

A concentração de uma solução, como definida no momento em que ela é preparada, é denominada **concentração analítica (c.a)**. No momento do preparo há, naturalmente, um completo controle da concentração (analítica) de uma solução. Por diversas razões, algumas delas discutidas no que se segue, uma concentração analítica de uma solução pode não se manter constante com o decorrer do tempo.

Quando a concentração de uma solução é exatamente conhecida, a solução é denominada solução padrão. Uma **solução padrão** pode ser classificada como uma solução padrão primário ou uma solução padrão secundário.

1.3.1 Padrão primário

Uma **solução padrão primário** é uma solução preparada pela dissolução de um reagente padrão primário. Padrões primários são reagentes que preenchem todos os requisitos requeridos para reagentes analíticos e contém uma quantidade conhecida, aproximadamente 100 %, da substância principal. Os **reagentes analíticos ou reagentes p.a.** (pró-análise) são fabricados, purificados e testados para assegurar que o teor de impurezas esteja abaixo dos limites mínimos especificados. Nos seus rótulos são especificados os limites máximos para essas impurezas. Os reagentes analíticos são os recomendados para as análises químicas.

Um bom padrão primário deve preencher as seguintes condições:

- a) ser 100 % puro, embora 0,01 a 0,02 % de impurezas seja tolerável, se exatamente conhecidas;
- b) ser estável ao ar, isto é, não ser higroscópico (não absorver umidade), nem eflorescente (não perder água de hidratação), não absorver oxigênio, nem gás carbônico;
- c) ser estável às temperaturas de secagem. Os padrões primários devem ser sempre secados antes da pesagem, exceto quando o padrão for um hidrato;
- d) ter boa solubilidade no meio da titulação;
- e) ter elevada massa molar, de modo que o erro relativo associado à pesagem seja minimizado.

As soluções preparadas a partir de padrões primários devem ser obtidas pela dissolução de uma massa exata do soluto (determinada com o uso de uma balança analítica) em um volume exato (uso de um balão volumétrico) de solvente. Este procedimento permite que a concentração desta solução seja conhecida com uma extrema precisão.

Devido às exigências a serem satisfeitas, o número de padrões primários é muito restrito e, frequentemente, em um trabalho analítico, tem-se que recorrer aos padrões secundários.

1.3.2 Padrão secundário

Os **padrões secundários** são soluções cuja concentração exata é determinada por comparação com soluções de padrão primário, via uma titulação. Essa operação é denominada **padronização**. Com um processo de padronização pode-se determinar exatamente a concentração de uma solução desconhecida a partir de sua reação quantitativa com quantidades conhecidas de uma substância pura, o padrão primário.

Os padrões secundários podem ser preparados sem muito rigor, com o uso de béqueres, provetas e balanças semi-analíticas, pois suas concentrações serão exatamente determinadas posteriormente pelo processo de padronização.

1.4 Titulação

Uma **titulação** é uma técnica em que um reagente é gradativamente adicionado à uma solução problema tal que, por meio de uma reação química desencadeada, a concentração da solução problema é determinada. Alternativamente, uma titulação é um processo no qual se mede quantitativamente a capacidade de uma substância se combinar com outra através de uma reação química.

Na prática, uma titulação consiste em se adicionar, por intermédio de uma bureta, quantidades controladas de uma solução — **o titulante** — à uma outra solução — **o titulado**. Essa adição normalmente é feita com o titulado coletado em um erlenmeyer. A adição do titulante prossegue até que a reação química do processo se complete integralmente. Na titulação, uma das soluções, o titulante ou o titulado, tem sua concentração exatamente conhecida. Por comparação, a concentração da outra solução é, então, determinada. Em toda titulação, uma quantidade de matéria do titulante, expressa em mol, reage em quantidades estequiométricas com uma quantidade de matéria do titulado, também expressa em mol.

O término da reação química (implicitamente utilizada em uma titulação) define o que é chamado **ponto de equivalência** ou ponto final teórico da titulação. O término de uma titulação deve ser identificado por alguma mudança macroscópica observada no sistema em estudo; alguma mudança macroscópica inequivocamente perceptível ao olho humano ou à algum instrumento de medida adequada. Mudanças de cor, estado físico, temperatura, magnetismo, *etc.*, são algumas das alterações macroscópicas mais comumente escolhidas para uso em trabalhos de titulação. Sempre que necessário, nas titulações visuais usa-se um reagente auxiliar, um **indicador**, que causa uma mudança na cor na solução titulada, devido a alguma reação química específica e paralela que ocorre no meio.

Utilizando indicadores, a mudança de cor apresentada da solução titulada indica o **ponto final da titulação**; todo ou praticamente todo o titulado é, neste exato momento, consumido por uma proporção conhecida do titulante. Nas titulações ideais o ponto final da titulação coincide com o ponto de equivalência. Na prática, no entanto, ocorre uma pequena diferença entre esses dois pontos, e isto representa um erro introduzido na determinação da concentração do titulado, um **erro de titulação**. Para minimizar o erro de titulação, o indicador e as condições experimentais devem ser escolhidas de modo que a diferença entre o ponto final e o ponto de equivalência seja tão pequena quanto possível.

2. Parte Experimental

2.1 Organizando o trabalho

É desejável que os trabalhos sejam realizados com grupos de no máximo quatro (4) alunos. Cada grupo receberá o material necessário, produtos químicos, solventes, vidrarias, para o preparo de soluções de KMnO_4 , HCl e NaOH nas concentrações requeridas e para a padronização de hidróxido de sódio.

2.2 Produtos químicos, vidrarias e equipamentos necessários

2.2.1 Por grupo de trabalho

➤ Vidraria

- ✓ Béquer de 250 mL, 100 mL e 50 mL.
- ✓ Proveta de 10 mL, 25 mL e 100 mL.
- ✓ Balões volumétricos de 100,00 mL, 250,0 mL, 500,0 mL e 1000,0 mL.
- ✓ Pipetas volumétricas de 5,00 mL, 10,00 mL, 25,00, 50,00 e 100,00 mL.
- ✓ Pipetas volumétricas de 1,000 mL, 2,000 mL, 5,00 mL, 10,00 mL, 25,00 mL, 50,00 e 100,00 mL.
- ✓ Uma bureta de 25,00 mL.

2.2.2 No laboratório

➤ Produtos Químicos

- ✓ Solução aquosa 50 % m/v de NaOH .
- ✓ Solução alcoólica 0,1 % m/v de fenolftaleína.


- ✓ Permanganato de potássio.
- ✓ Ácido clorídrico concentrado.
- ✓ Biftalato de potássio.
- ✓ Carbonato de sódio.

➤ **Equipamentos**

- ✓ Balança analítica.
- ✓ Balança semi-analítica.

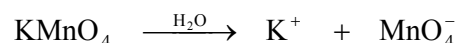
2.3 Procedimento experimental

A sequência de procedimentos práticos abaixo deve ser seguida para a preparação de soluções estoque de (A e B) permanganato de potássio, (C) hidróxido de sódio e (E) ácido clorídrico. A ordem para a preparação de cada uma das soluções é arbitrária e, assim, grupos diferentes podem, se desejável, simultaneamente preparar soluções diferentes. Quantidades especificadas da solução de KMnO_4 será, em uma segunda etapa, diluída para se obter soluções com concentrações diferentes deste sal enquanto que as soluções de NaOH e HCl serão devidamente padronizadas.

Antes de se iniciar propriamente o preparo de cada solução, é necessário que as quantidades dos solutos e dos reagentes a serem utilizadas sejam corretamente determinadas. Todos esses cálculos são de responsabilidade de vocês, os executores da tarefa. Desta forma, é uma exigência que estes cálculos estejam todos prontos e organizados. Sempre que a indicação  for vista, vocês devem reservar o tempo necessário para realizar seus cálculos. Sugerimos que estes cálculos sejam feitos de forma explícita e registrados em um bloco ou caderno de anotações de trabalhos de laboratório. Desaconselhamos inteiramente o uso de folhas avulsas e soltas para este propósito.

A) **Preparo de uma solução de permanganato de potássio c.a. $0,1 \text{ mol L}^{-1}$**

Soluções de permanganato são preparadas a partir do sal de potássio, um sólido, e, comercialmente, não disponível em um grau de pureza de um padrão primário. O permanganato de potássio é solúvel em água e se dissocia formando íons potássio, K^+ , e íons permanganato, MnO_4^- .



O íon permanganato é um oxidante muito forte e pode oxidar a água, segundo a equação abaixo:



Em solução, os íons permanganato são relativamente estáveis, pois essa reação é lenta na ausência de catalisadores. Entretanto, algumas substâncias catalisam esta reação para que ela ocorra mais rapidamente, tais como o próprio óxido de manganês, MnO_2 , formado na reação de oxidação e a presença de luz. A redução do íon permanganato catalisada pela luz é um processo denominado decomposição fotoquímica. O dióxido de manganês é um contaminante comum no permanganato sólido e pode também ser produzido quando o permanganato reage com traços de matéria orgânica ou outros agentes redutores presentes na água usada originalmente no preparo da solução.

Alguns cuidados devem ser tomados para evitar o efeito indesejável do dióxido de manganês e da luz. Um procedimento muitas vezes adotado é o aquecimento da solução recém preparada até a fervura para acelerar a reação de formação do MnO_2 e, em seguida, a solução é filtrada para se remover o dióxido de manganês insolúvel. A solução filtrada é estocada em frasco âmbar para prevenir a decomposição fotoquímica.

Dessa forma, podemos ver que as soluções de permanganato de potássio dificilmente podem ser consideradas como soluções padrões (ver seção 1.3.1) e, portanto, suas soluções recém preparadas têm que obrigatoriamente serem padronizadas se suas concentrações acuradas forem necessárias.

a.1. Planejamento para o preparo de 250 mL de solução de permanganato de potássio c.a. $0,1 \text{ mol L}^{-1}$

🕒 Cálculo da massa do soluto

Inicialmente deve-se calcular a massa do soluto, permanganato de potássio, necessária para se preparar a solução. Deseja-se ter 0,1 mol de KMnO_4 em 1000 mL de solução ou 0,025 mol em 250 mL. Conhecendo a massa molar do permanganato de potássio, $M = 158,0 \text{ g mol}^{-1}$, determine a massa contida em 0,025 mol deste sal.

a.2. Preparo da solução

a.2.1. Aspectos gerais

Utilizando uma balança a massa de permanganato de potássio calculada anteriormente deve ser pesada. Qual deve ser a balança a ser usada? Acertou quem respondeu uma balança semi-analítica, pois o sal não é um padrão primário. O preparo

desta solução não requer o uso de balança ou vidraria volumétrica de grande precisão e exatidão.

A massa de KMnO_4 pode ser transferida diretamente para um béquer de capacidade de 250 mL. Se esse sal fosse um padrão primário, um balão volumétrico de 250,0 mL deveria ser utilizado. Em trabalhos que requerem maior precisão, a solução deve ser fervida por 1 hora, resfriada à temperatura ambiente e filtrada. O filtrado deve ser recolhido em frasco escuro. Entretanto, isso não será necessário, pois nosso objetivo, nesta aula, é unicamente um preparo simples de uma solução de KMnO_4 .

Devido aos erros introduzidos na medida da massa com uma balança semi-analítica e o volume com o béquer, a solução preparada não tem, naturalmente, uma concentração exata de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

a.2.2. Procedimento

1. Pese uma massa de permanganato de potássio próxima da massa necessária para preparar 250,0 mL de solução c.a. $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.
2. Transfira a massa pesada para um béquer de 250 mL.
3. Dissolva o soluto em água destilada e complete o volume para 250 mL.
4. Homogeneíze a solução utilizando um bastão de vidro para uma agitação suave.
5. Transfira a solução preparada para um frasco escuro.
6. Rotule o frasco indicando o nome do sal e a concentração da solução acondicionada. Inclua a data do preparo da solução.

B) Preparo de soluções diluídas de KMnO_4 a partir de uma solução estoque com uma concentração analítica conhecida

Para se preparar soluções diluídas a partir de uma solução estoque mais concentrada podemos coletar uma alíquota (pequena porção da solução) dessa solução e transferi-la para uma vidraria volumétrica de capacidade pré-estabelecida para, após a adição de um volume adequado do solvente, ter uma solução equivalente, porém com uma concentração menor que a original. Esse procedimento é chamado de diluição de soluções.

b.1. Planejamento para o preparo de soluções diluídas de permanganato de potássio a partir de uma solução de concentração analítica $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Inicialmente devemos decidir sobre o volume da solução concentrada necessária para se preparar as soluções mais diluídas. Vamos realizar os cálculos para a preparação da solução diluída $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. Os cálculos para o preparo das demais soluções serão feitos por vocês.


b.1.1. Cálculo prévio para o preparo de soluções c.a. $0,01 \text{ mol L}^{-1}$.


Para se preparar uma solução de KMnO_4 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ a partir da solução recém preparada cuja concentração é $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, devemos diluí-la de 10 vezes.

Para se efetuar esta diluição, deve-se considerar a vidraria disponível no laboratório e a facilidade de cálculo a ser feito. A pergunta central a ser respondida é: qual o volume de solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ que deve ser pipetado para se preparar 100 mL de uma solução $0,01 \text{ mol L}^{-1}$? Se quisermos preparar 100 mL de solução podemos pipetar 10,00 mL de solução de permanganato de potássio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e transferi-la para um balão volumétrico de 100,00 mL. Assim, a solução estará diluída 10 vezes. Vejamos se este procedimento está correto: um volume de 10 mL da solução estoque cuja concentração é $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ contém $n=(0,1 \text{ mol L}^{-1}) \times (10 \times 10^{-3} \text{ L}) = 0,001 \text{ mol}$ do soluto. Transferida esta quantidade de solução estoque para um balão de 100,00 mL, e completando o seu volume com o solvente (água), a nova concentração da solução será, como requerido,

$$C = \frac{n \text{ (mol)}}{V \text{ (L)}} = \frac{0,001 \text{ mol}}{0,1 \text{ L}} = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$$

b.1.2. Cálculos prévios para o preparo de 100 mL de soluções c.a. $2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e $1 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$.

 Siga a estratégia descrita no item b.1.1 e calcule como 100 mL das soluções diluídas $2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e $1 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de KMnO_4 podem ser preparadas.

 Atenção: observe que vocês terão que decidir se essas soluções mais diluídas devem ser preparadas a partir da solução estoque c.a. $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ OU a partir de outra solução mais diluída preparada nesta aula. Esta decisão deve ser feita de acordo com as vidrarias volumétricas disponíveis no laboratório onde o trabalho será realizado.

b.2. Procedimento:

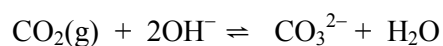
1. Pipete uma quantidade de solução de permanganato de potássio, de acordo com o que foi indicado pelos cálculos prévios efetuados.
2. Transfira esse volume para um balão volumétrico de 100,00 mL.
3. Complete com água destilada e homogeneíze a nova solução formada.
4. Transferira a nova solução para um frasco escuro.
5. Rotule o frasco, indicando o nome do sal e a concentração da solução acondicionada. Inclua a data do preparo da solução.

b.3. Um comentário

Observe as cores e tonalidades das soluções de KMnO_4 preparadas. Pode-se perceber que há uma nítida relação entre a tonalidade da cor e a concentração das soluções. Quanto mais diluída, mais claro é o violeta ou róseo observado para a solução. Com auxílio de um fotômetro simples podemos medir as intensidades da cor de um conjunto de soluções de permanganato de potássio de concentrações conhecidas e, assim, determinar quantitativamente a relação intensidade/concentração observada. Com isto, temos um poderoso método físico disponível para a determinação de qualquer concentração de uma solução que apresenta uma cor dependente de sua concentração, como o é uma solução de KMnO_4 .

C) Preparo de uma solução de hidróxido de sódio com concentração aproximada de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$

O hidróxido de sódio não é padrão primário e, portanto, para uso que requer precisão, as suas soluções têm que ser padronizadas. As soluções de hidróxido de sódio são razoavelmente estáveis, mas absorvem dióxido de carbono presente na atmosfera. Mais exatamente, o hidróxido de sódio, tanto na forma sólida como em solução, absorve rapidamente o CO_2 com formação de carbonato:



O consumo do íon hidróxido pela reação com o dióxido de carbono faz com que a concentração analítica do hidróxido de sódio seja um pouco menor, o que justifica o fato dele não ser um padrão primário.


A presença do carbonato nessas soluções é uma fonte de interferência nas suas propriedades analíticas, pois as soluções de NaOH são, geralmente, utilizadas para a determinação quantitativa de ácidos. A presença de carbonato interfere decisivamente no uso de soluções de NaOH na determinação de soluções de ácidos. A melhor maneira de se evitar que essa interferência prejudique um trabalho analítico, consiste em preparar soluções de NaOH livres de carbonato e conservá-las protegidas do CO₂ atmosférico. Para isso, normalmente, prepara-se uma solução concentrada de hidróxido de sódio, deixe em repouso por 24 horas e, posteriormente, filtre para eliminar o carbonato de sódio produzido.

Soluções de NaOH atacam o vidro e dissolvem a sílica com formação de silicatos solúveis. As soluções alcalinas devem ser guardadas em frascos de vidro à base de borossilicatos (mais resistentes do que o vidro comum) tampados com rolha de borracha, ou em frascos de vidro recobertos internamente com parafina. A estocagem das soluções em frascos de polietileno, embora recomendada, deve ser vista com cuidado, pois estes são permeáveis ao dióxido de carbono.

c.1. Planejamento para o preparo de 250 mL de solução de hidróxido de sódio c.a. 0,1 mol L⁻¹:


c.1.1. Cálculo da massa do soluto

A solução de hidróxido de sódio a ser preparada será posteriormente padronizada e, portanto, deverá estar livre de carbonatos para evitar o “erro do carbonato”. Esta solução será obtida a partir de uma solução estoque de NaOH 50 % m/v, preparada com uma antecedência de 24 horas, filtrada e convenientemente estocada para evitar a absorção de CO₂.

 Calcule a massa de NaOH necessária para o preparo de 250 mL de uma solução com uma concentração c.a. 0,1 mol L⁻¹.

c.1.2. Cálculo do volume da solução estoque 50 % m/v a ser utilizado no preparo da solução diluída de NaOH

A solução estoque contém 50 g de NaOH em 100 mL de solução, portanto, deve ser medido um volume para conter a massa calculada no item anterior, necessário para se preparar a solução requerida.

 Determine esse volume.

c.2. Preparo da solução

Como o NaOH é um padrão secundário não é necessário nenhum rigor no preparo dessa solução. Assim, a solução pode (e deve) ser preparada usando uma proveta para medir o volume da solução estoque e um béquer ou qualquer outro recipiente com capacidade para 250 mL para se completar o volume da solução.

c.3. Procedimento

1. Meça, da solução estoque, um volume que contenha a massa de NaOH necessária para se preparar 250 mL da solução c.a. $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.
2. Transfira o volume medido para um béquer e complete o volume para 250 mL com água destilada.
3. Transfira a solução para um frasco de polietileno ou de borossilicato.
4. Agite a solução para homogeneizá-la.
5. Rotule o frasco, indicando o nome da base e a concentração da solução acondicionada. Inclua a data do preparo da solução.

D) Padronização de uma solução de NaOH c.a. $0,1 \text{ mol L}^{-1}$

d.1. Preparo do padrão primário


A padronização de uma solução de NaOH, isto é, a determinação exata da concentração de uma solução de NaOH requer o uso de um padrão primário. O biftalato de potássio será usado como padrão primário. Antes do uso, porém, o sal deve ser aquecido à aproximadamente $100 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas e resfriado em um dessecador. O aquecimento é necessário para se retirar toda umidade presente no reagente sólido.

O biftalato de potássio é o padrão primário ideal para bases fortes e normalmente é comercializado com uma pureza de 99,95 %. Este composto é estável na faixa de temperaturas ambiente até $135 \text{ }^\circ\text{C}$, não é higroscópico, é solúvel em água e tem um alto

massa molar ($204,22 \text{ g mol}^{-1}$). O biftalato de potássio é um ácido fraco monoprotóico ($K_a = 3,91 \times 10^{-6}$).

Uma solução do padrão primário, deve ser sempre preparada com uma concentração próxima à da solução a ser titulada. Uma alíquota dessa solução deve ser pipetada para **ser titulada** com a solução de NaOH c.a. $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em estudo. Essa solução padrão de biftalato de potássio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ deve ser preparada com todo rigor possível, utilizando vidrarias volumétricas e balanças de grande precisão e exatidão nas medidas.

Precisamos calcular a massa de biftalato de potássio necessária para o preparo de uma solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Vamos preparar 250,00 mL dessa solução. A massa molar do biftalato de potássio é $204,22 \text{ g mol}^{-1}$.

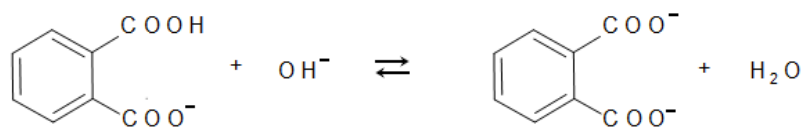
 Com os dados acima, calcule a massa de biftalato de potássio necessária para preparar uma solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ deste sal.

d.2. Procedimento:

1. Pese, em balança analítica, exatamente uma massa de biftalato de potássio obtido nos cálculos efetuados no item e.1 acima.
2. Transfira a massa do biftalato pesada para um béquer de 250 mL. Adicione ao sólido uma quantidade de água destilada suficiente para dissolvê-lo inteiramente.
3. Transfira, quantitativamente, por meio de um funil de vidro, o conteúdo do béquer para um balão volumétrico de 250,0.
4. Lave o béquer e o funil com pequenas quantidades de água destilada, e transfira todo o líquido de lavagem para o balão volumétrico.
5. Complete, até a sua marca de referência, o balão volumétrico com água destilada e homogenize a solução agitando o balão suavemente.
6. Transfira a solução obtida para um frasco âmbar.
7. Rotule o frasco, indicando o nome do sal e a concentração da solução acondicionada. Observe as regras de algarismos significativos para expressar esta concentração. Inclua a data do preparo da solução.

d.3. Previsão do volume de biftalato de potássio necessário para reagir com aproximadamente 12,5 mL de NaOH c.a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$

Na reação de titulação, o volume de uma solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de biftalato de potássio a ser medido é calculado em função da vidraria a ser usada na padronização. A solução de biftalato de potássio deve ser colocada em um erlenmeyer. Para exemplificar (e isto é regularmente feito em trabalhos no laboratório), considera-se que o volume a ser gasto do titulante (NaOH) deve corresponder à metade da capacidade total da bureta escolhida.



Biftalato de potássio

Ftalato de potássio e sódio

Assim, para uma bureta de 25,00 mL considera-se um gasto de, aproximadamente, 12,50 mL de NaOH nesta titulação. Como a reação do processo de titulação em uma estequiometria de 1:1, no ponto de equivalência temos que a quantidade de matéria gasta do biftalato é igual à quantidade de matéria de NaOH presente na solução desta base. Sabendo que

$$C_{\text{biftalato}} (\text{mol L}^{-1}) \times V_{\text{biftalato}} (\text{mL}) = C_{\text{NaOH}} (\text{mol L}^{-1}) \times V_{\text{NaOH}} (\text{mL})$$

Podemos estimar,

$$0,1 \text{ mol L}^{-1} \times V_{\text{biftalato}} (\text{mL}) \approx 0,1 \text{ mol L}^{-1} \times 12,5 \text{ mL}$$

ou,

$$V_{\text{biftalato}} \approx 12,5 \text{ mL.}$$

Portanto, para uma padronização bem sucedida, deve-se medir **exatamente** 12,50 mL de solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de biftalato de potássio. Essa medida exata só pode ser feita se utilizarmos uma pipeta volumétrica ou uma bureta. No trabalho prático, temos que conhecer qual a vidraria volumétrica está disponível no laboratório para realizar corretamente a tarefa.

d.4. Previsão da massa de biftalato de potássio necessário para reagir com aproximadamente 12,5 mL de NaOH c.a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$

Uma alternativa mais viável, que envolverá um número menor de etapas do operador, é simplesmente, pesar uma massa adequada do padrão primário, biftalato de potássio, necessária para reagir com aproximadamente 12,5 mL de NaOH c.a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Neste caso, essa massa pesada de biftalato de potássio deve ser colocada em um erlenmeyer.

Vamos aqui, também considerar que o volume a ser gasto do titulante (NaOH) deve corresponder à metade da capacidade total da bureta escolhida. Assim, para uma bureta de 25,00 mL considera-se um gasto de, aproximadamente, 12,50 mL de NaOH nesta titulação. Como a reação do processo de titulação em uma estequiometria de 1:1, no ponto de equivalência temos que a quantidade de matéria gastos do biftalato é igual à quantidade de matéria de NaOH presente na solução desta base. Sabendo que

$$\frac{m_{\text{biftalato}}}{M_{\text{biftalato}}}$$

Podemos estimar,

$$\frac{m_{\text{biftalato}}}{204,22} = C_{\text{NaOH}} (\text{mol L}^{-1}) \times V_{\text{NaOH}} (\text{mL})$$

$$m_{\text{biftalato}} \approx 0,32 \text{ g.}$$

Portanto, deve-se pesar exatamente (em balança analítica) cerca de 0,32 g de biftalato de potássio.

d.5. Escolhendo o indicador

Durante a titulação do biftalato de potássio por uma solução de NaOH, a mistura torna-se gradativamente mais básica e o pH do ponto final é maior que 7. Desta forma, o indicador recomendado para este tipo de titulação deve ter uma zona de transição na região alcalina. A escolha do indicador é feita tendo como base o cálculo teórico do valor de pH no ponto de equivalência. Para este caso específico, o pH do ponto de equivalência é de 9,05, portanto, a fenolftaleína, com zona de viragem entre 8,0 e 10,0, passando de incolor para vermelho, é considerado um bom indicador.

A figura 2.1 ilustra uma titulação de solução de biftalato de potássio com uma solução de NaOH usando a fenolftaleína como indicador em três etapas desta titulação.

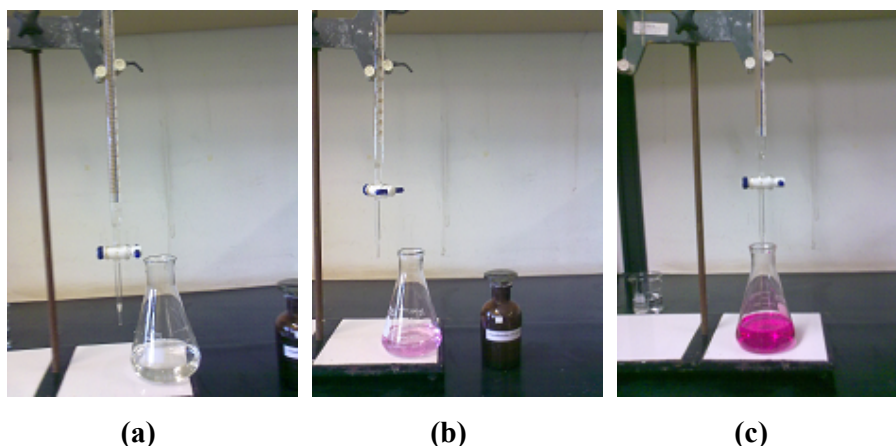


Figura 2.1: Titulação de 25,00 mL de uma solução de biftalato de potássio $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ por NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, usando a fenolftaleína como indicador (a) antes da adição de titulante, o NaOH, (b) no ponto final da titulação e (c) após o ponto final da titulação.

d.6. Procedimento

1. Pipete ou meça em uma bureta, exatamente, em triplicata, 12,50 mL de uma solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de biftalato de potássio. Esta é a quantidade necessária para este sal reagir completamente com um volume equivalente de uma solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH e correspondente a, aproximadamente, metade da capacidade da bureta a ser utilizada.
2. Alternativamente, pese, em triplicata, uma massa equivalente a quantidade necessária para este sal reagir completamente com aproximadamente 12,5 mL de uma solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH.
3. Transfira quantitativamente a solução de biftalato ou a massa de biftalato, para um erlenmeyer de 250 mL. Adicione cerca de 100 mL de água destilada e agite. Adicione 2 ou 3 gotas de solução alcoólica de fenolftaleína 1% m/v no erlenmeyer.
4. Titule a solução de biftalato de potássio com a solução de NaOH c.a. $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a ser padronizada até que uma coloração rósea tênue seja estabilizada.
5. Calcule a média das concentrações encontradas, o desvio padrão da média e anote-a no rótulo do frasco onde a solução ficará acondicionada. Observe o desvio padrão da média para expressar esta concentração. Inclua a data da padronização no rótulo.

E) Preparo de uma solução de ácido clorídrico, de concentração aproximada de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$

O ácido clorídrico é o titulante mais comumente usado, por apresentar a maioria das propriedades requeridas para um titulante: é um ácido forte, suas soluções diluídas são muito estáveis, tem um baixo poder oxidante ou redutor e os íons cloreto não formam sais pouco solúveis com a maioria dos cátions.

O ácido clorídrico também não pode ser considerado como um padrão primário e, conseqüentemente, para uso que demanda precisão suas soluções têm de ser padronizadas. O HCl é, normalmente, comercializado na forma de uma solução aquosa muito concentrada.



Atenção: soluções concentradas de ácido clorídrico devem ser manipuladas cuidadosamente em uma capela

e.1. Planejamento para o preparo de 100 mL de solução de ácido clorídrico c.a. 0,1 mol L⁻¹

Cálculo da massa do soluto

Faça o cálculo da massa de ácido clorídrico necessária para preparar 100 mL de solução 0,1 mol L⁻¹.

e.2. Cálculo do volume do soluto

O ácido clorídrico usado no preparo de soluções para análises químicas ou biológicas está disponível na forma de uma solução aquosa com um teor de 35 a 37 % m/m e densidade igual a 1,19 g mL⁻¹. Dessa forma, para o preparo de soluções diluídas de HCl, temos que medir um volume e não pesar uma massa, como a calculada no item anterior. Precisamos medir o volume que corresponde a uma massa especificada.

Para cumprir esta tarefa, vale lembrar que a solução concentrada de ácido clorídrico tem aproximadamente 36 g de HCl em 100 g de solução (36 % m/m) e que a densidade ρ (letra grega rho) dessa solução é 1,19 g mL⁻¹. Desta forma, usando

$$\rho = \frac{m \text{ (g)}}{V \text{ (mL)}}$$

o volume de ácido clorídrico concentrado necessário para preparar 100 mL de solução 0,1 mol L⁻¹ pode ser calculado.

⌚ Faça o cálculo do volume de ácido clorídrico concentrado (36 % m/m) necessário para preparar 100 mL de solução 0,1 mol L⁻¹.

e.3. Preparo da solução

Como o HCl é um padrão secundário não é necessário nenhum rigor no preparo dessa solução. Assim, a solução pode (e deve) ser preparada usando uma proveta para medir o volume da solução concentrada e um béquer ou qualquer outro recipiente com capacidade para 100 mL para completar o volume da solução.

e.4. Procedimento:

1. Meça o volume de HCl concentrado que contenha a massa de HCl necessária para se preparar 100 mL de uma solução c.a. 0,1 mol L⁻¹.
2. Transferira cuidadosamente o volume medido para um béquer de 100 mL contendo 70 mL de água destilada. Complete o volume para 100 mL com água destilada.
3. Agite a solução preparada para torná-la homogênea.
4. Rotule o frasco, indicando o nome do ácido e a concentração da solução acondicionada. Inclua a data do preparo da solução.

F) Padronização de uma solução de HCl c.a. 0,1 mol L⁻¹

f.1. Preparo do padrão primário

A padronização de uma solução de HCl requer o uso de um padrão primário.

O carbonato de sódio é o reagente mais frequentemente usado na padronização de soluções ácidas. O carbonato de sódio padrão primário se encontra disponível comercialmente, ou pode ser preparado por aquecimento do hidrogenocarbonato de sódio purificado a temperaturas entre 270 e 300 °C por 1 hora.



O carbonato de sódio anidro é ligeiramente higroscópico, por isso deve ser secado antes da pesagem a 200 °C por mais ou menos 30 minutos ou a 150-160 °C durante 2 horas.

Na titulação do carbonato de sódio são observados dois pontos de equivalência. O primeiro ponto de equivalência, em pH ~ 8,3, corresponde à conversão do carbonato a hidrogenocarbonato



e o segundo ponto de equivalência, em $\text{pH} \sim 3,8$, envolve a formação do ácido carbônico.



O segundo ponto de equivalência é preferido por duas razões: a variação do pH é maior do que no primeiro ponto de equivalência, resultando em um menor erro do indicador e o volume gasto do titulante é maior, conseqüentemente, o erro na medida do volume é menor.

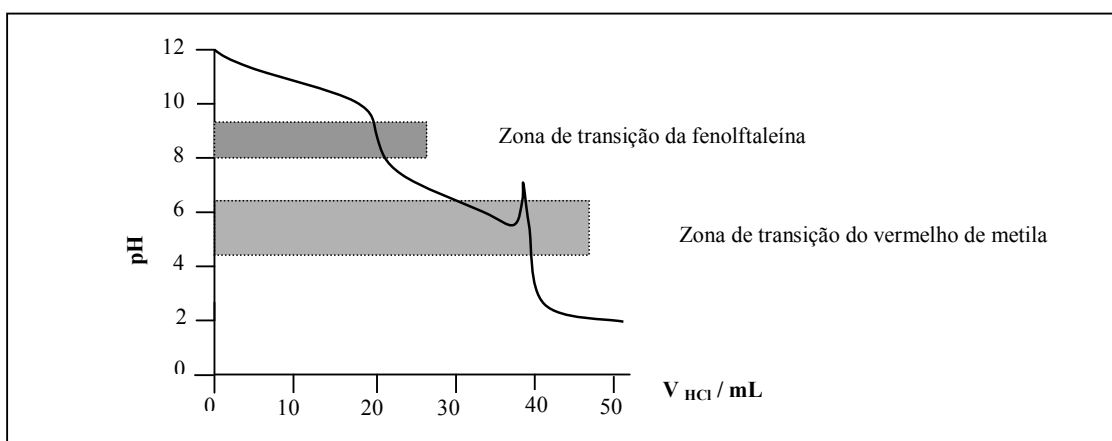
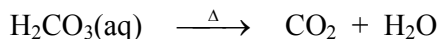


Figura 2.2: Efeito da ebulição para remover CO_2 na titulação de carbonato de sódio com ácido clorídrico

Um ponto final mais nítido pode ser conseguido se a solução for levada brevemente à ebulição para eliminar o ácido carbônico produzido pela reação. O carbonato é titulado até o aparecimento da cor relativa à forma ácida do indicador. Neste ponto, a solução contém grande quantidade de ácido carbônico e uma pequena quantidade de hidrogenocarbonato que ainda não reagiu. Uma ebulição eficiente destrói esse tampão pela eliminação do gás carbônico.




A solução torna-se ligeiramente alcalina devido ao íon hidrogenocarbonato residual. A titulação é completada após resfriamento da solução. Agora, a variação do pH que acompanha a adição final do ácido é, consideravelmente, maior e, portanto, resulta em um ponto final mais nítido.

A Figura 2.2 mostra a curva de titulação quando a etapa da ebulição é incorporada ao procedimento. Esse efeito é mais pronunciado para soluções mais diluídas do ácido.

Uma solução deste padrão primário de concentração próxima à da solução a ser titulada deve ser preparada. Uma alíquota dessa solução deve ser pipetada para **ser titulada** com a solução de HCl c.a. $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em estudo. Essa solução padrão de carbonato de sódio $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ deve ser preparada com todo rigor possível e para isto devemos utilizar vidrarias volumétricas e balanças de grande precisão e exatidão nas medidas.

Vamos calcular a massa de carbonato de sódio necessária para o preparo 250 mL de uma solução $0,05 \text{ mol L}^{-1}$. A massa molar carbonato de sódio é $105,99 \text{ g mol}^{-1}$.

 Com os dados acima, calcule a massa de carbonato de sódio necessária para preparar uma solução $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ deste sal.

f.2. Procedimento:

1. Pese, em balança analítica, exatamente uma massa de carbonato de sódio obtido nos cálculos efetuados no item f.1 acima.
2. Transfira a massa do carbonato pesada para um béquer de 250 mL. Adicione ao sólido uma quantidade de água destilada suficiente para dissolvê-lo inteiramente.
3. Transfira, quantitativamente, por meio de um funil de vidro, o conteúdo do béquer para um balão volumétrico de 250,00.
4. Lave o béquer e o funil com pequenas quantidades de água destilada, e transfira todo o líquido de lavagem para o balão volumétrico.
5. Complete, até a sua marca de referência, o balão volumétrico com água destilada e homogenize a solução agitando o balão suavemente.
6. Transfira a solução obtida para um frasco âmbar.
7. Rotule o frasco, indicando o nome do sal e a concentração da solução acondicionada. Observe as regras de algarismos significativos para expressar esta concentração. Inclua a data do preparo da solução.

f.3. Previsão do volume de carbonato de sódio necessário para reagir com aproximadamente 12,5 mL de HCl c.a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$

Na reação de titulação, o volume de uma solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de carbonato de sódio a ser medido é calculado em função da vidraria a ser usada na padronização. A solução de carbonato de sódio deve ser colocada em um erlenmeyer. Se escolhermos uma bureta de

25,00 mL considera-se um gasto de, aproximadamente, 12,50 mL de HCl nesta titulação.

Como a reação do processo de titulação em uma estequiometria de 1:2,



Temos que no ponto de equivalência a quantidade de matéria gasta do ácido clorídrico é igual ao dobro da quantidade de matéria de Na_2CO_3 presente na solução desta base. Sabendo que

$$C_{\text{HCl}} (\text{mol L}^{-1}) \times V_{\text{HCl}} (\text{mL}) = 2 \times C_{\text{Na}_2\text{CO}_3} (\text{mol L}^{-1}) \times V_{\text{Na}_2\text{CO}_3} (\text{mL})$$

Podemos estimar,

$$0,1 \text{ mol L}^{-1} \times 12,5 \text{ mL} \approx 2 \times 0,05 \text{ mol L}^{-1} \times V_{\text{Na}_2\text{CO}_3} (\text{mL})$$

ou,

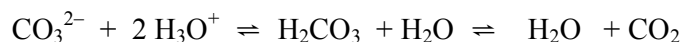
$$V_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \approx 12,5 \text{ mL.}$$

Portanto, para uma padronização bem sucedida, deve-se medir exatamente 12,50 mL de solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de carbonato de sódio, medida essa que só pode ser feita se utilizarmos uma pipeta volumétrica ou uma bureta.

f.4. Previsão da massa de carbonato de sódio necessária para reagir com aproximadamente 12,5 mL de HCl c.a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$

Alternativamente, podemos e devemos pesar uma massa adequada do padrão primário, carbonato de sódio, necessária para reagir com aproximadamente 12,5 mL de HCl c.a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Novamente devemos considerar que o volume a ser gasto do titulante (HCl) deve corresponder à metade da capacidade total da bureta escolhida. Assim, para uma bureta de 25,00 mL considera-se um gasto de, aproximadamente, 12,50 mL de HCl nesta titulação. Como a reação do processo de titulação em uma estequiometria de 1:2,



No que no ponto de equivalência a quantidade de matéria gasta do ácido clorídrico é igual ao dobro da quantidade de matéria de Na_2CO_3 . Sabendo que

$$C_{\text{HCl}} (\text{mol L}^{-1}) \times V_{\text{HCl}} (\text{mL}) = 2 \times \frac{m_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}$$

Podemos estimar,

$$0,1 \text{ mol L}^{-1} \times 12,5 \text{ mL} \approx 2 \times \frac{m_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{105,99}$$

ou,

$$m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \approx 0,066 \text{ g.}$$

Portanto, deve-se pesar exatamente (em balança analítica) cerca de 0,067 g de carbonato de sódio.

f.5. Escolhendo o indicador

Durante a titulação do carbonato de sódio por uma solução de HCl, a mistura resultante torna-se gradativamente mais ácida e o pH do ponto final é menor que 7. Desta forma, o indicador recomendado para este tipo de titulação deve ter uma zona de transição na região ácida.

A escolha do indicador é feita tendo como base o cálculo teórico do valor de pH no ponto de equivalência. Para este caso, o pH do segundo ponto de equivalência é de $\sim 3,8$, resultante da presença na solução do ácido carbônico, portanto, o indicador deve ter a zona de transição em torno desse valor de pH. Podem ser usados o alaranjado de metila (3,1 a 4,4, com viragem de vermelho para amarelo), o vermelho de metila (4,4 a 6,2, com viragem de vermelho para amarelo) ou o verde de bromocresol (4,0 a 5,6, com viragem de amarelo para azul). Alternativamente, pode-se usar um indicador misto como o verde de bromocresol / amarelo de metila (3,9 a 4,1 com viragem de azul para amarelo esverdeado) ou o alaranjado de metila / índigo de carmim (pHtrans ~ 4 , com viragem de verde para cinza).

A figura 2.3 ilustra uma titulação de solução de carbonato de sódio com uma solução de HCl, usando o alaranjado de metila como indicador, em duas etapas desta titulação.

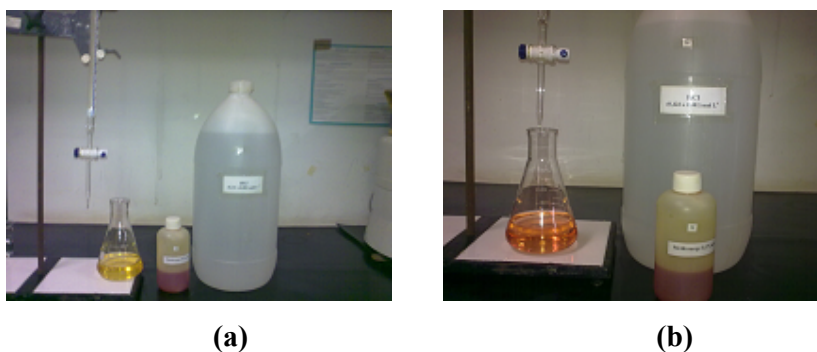


Figura 2.3: Titulação de 25,00 mL de uma solução de carbonato de sódio $0,0500 \text{ mol L}^{-1}$ por HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, usando o alaranjado de metila como indicador (a) antes do ponto final da titulação e (b) no ponto final da titulação.

f.6. Procedimento

1. Pipete ou meça em uma bureta, exatamente, em triplicata, 12,50 mL de uma solução $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de carbonato de sódio. Esta é a quantidade necessária para este sal reagir completamente com um equivalente volume de uma solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl e correspondente a, aproximadamente, metade da capacidade da bureta a ser utilizada.
2. Alternativamente, pese, em triplicata, uma massa equivalente a quantidade necessária para este sal reagir completamente com aproximadamente 12,5 mL de uma solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl.
3. Transfira quantitativamente a solução de carbonato de sódio ou a massa de carbonato, para um erlenmeyer de 250 mL. Adicione cerca de 100 mL de água destilada e agite. Adicione 2 ou 3 gotas de solução aquosa de metilorange 1 % *m/v* no erlenmeyer.
4. Titule a solução de carbonato de sódio com a solução de HCl c.a. $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a ser padronizada até que uma coloração alaranjada mais amarelada seja estabilizada.
5. Calcule a média das concentrações encontradas, o desvio padrão da média e anote-a no rótulo do frasco onde a solução ficará acondicionada. Observe o desvio padrão da média para expressar esta concentração. Inclua a data da padronização no rótulo.

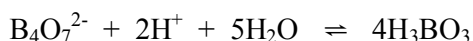
3. Análise e apresentação dos resultados

Elabore um relatório descrevendo os experimentos realizados nesta aula. Inclua os cálculos efetuados, um relato preciso e fiel dos procedimentos práticos utilizados. Apresente os resultados

obtidos, as análises e interpretações relacionadas e, finalmente, as devidas conclusões e comentários necessários.

4. Autoavaliação

- 1) Descreva o modo como 500 mL de solução de ácido nítrico $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ podem ser preparados a partir da solução concentrada 65 % m/m e $\rho = 1,63 \text{ g mL}^{-1}$.
- 2) Qual a massa de ácido benzóico, $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$, um padrão primário, deve ser pesada para se preparar 1 litro de solução $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. O ácido benzóico é um padrão primário utilizado na determinação de concentração de bases e tem uma massa molar de $122,00 \text{ g mol}^{-1}$. Descreva o processo de preparo dessa solução.
- 3) Descreva o preparo de 500 mL de uma solução $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de hidróxido de potássio (KOH) a partir de uma solução estoque 40 % m/v.
- 4) Descreva o preparo de 250 mL de soluções $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ a partir de uma solução $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de cloreto de sódio, NaCl.
- 5) A reação abaixo representa a reação química de padronização de ácido clorídrico com o padrão primário tetraborato de sódio, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ($M = 381,24 \text{ g mol}^{-1}$).



Proponha um procedimento adequado para esta padronização sabendo-se que o laboratório dispõe das seguintes vidrarias e equipamentos:

EQUIPAMENTOS VOLUMÉTRICOS DISPONÍVEIS NO LABORATÓRIO:

Pipeta: 1,000; 2,000; 5,000; 20,00; 25,00 e 50,00 mL

Bureta: 10,00; 25,00 e 50,00 mL

Balão Volumétrico: 10,00; 25,00; 50,00; 200,0; 250 e 500,0 mL

Béquer: 5; 25; 50; 100; 250 e 500 mL

Proveta: 10,0; 25,0; 50,0; e 500,0 mL

Balança analítica com capacidade máxima de 200 g com precisão de 0,0001 g.

Aula 3

Determinação do teor de ácido acético em vinagre

Meta

Determinar quantitativamente a concentração de ácido acético em vinagre comercial.

Objetivos

Ao final desta aula, o aluno deverá ser capaz de:

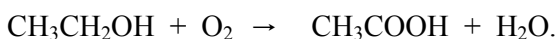
- ✓ Escolher o titulante adequado, assim como a sua concentração, para determinação de ácido acético em vinagre.
- ✓ Escolher um indicador para essa determinação.
- ✓ Escolher adequadamente as vidrarias volumétricas a serem utilizadas.
- ✓ Fazer cálculos prévios das quantidades necessárias de titulante e de titulado para a determinação quantitativa de ácido acético em vinagre.
- ✓ Propor um procedimento adequado para a determinação de ácido acético em vinagre.
- ✓ Expressar corretamente a concentração de ácido acético em vinagre levando em conta o tratamento estatístico adequado.

1. Introdução

O vinagre é muito utilizado como um condimento que proporciona gosto e aroma aos alimentos. Este produto é utilizado também para conservar vegetais e outras substâncias, além de apresentar ação antisséptica contra a cólera e também em relação à *Salmonella spp.* e outros patógenos do intestino que causam infecções e epidemias. Dessa forma, antes do consumo, é recomendado que se lave as frutas e hortaliças com vinagre.

O vinagre, originalmente, foi obtido através da fermentação acética do vinho, isto é, pela transformação do álcool em ácido acético por bactérias acéticas. Pasteur (1822-1895) determinou as bases científicas da produção industrial do vinagre.

Atualmente, considera-se que o vinagre é uma solução aquosa diluída onde predomina o ácido acético, proveniente da oxidação bacteriana não somente das uvas, mas também do etanol da cana ou de outras frutas, cuja reação pode ser representada pela seguinte equação:



Embora o vinagre contenha outros ácidos orgânicos, a acidez da solução é expressa em termos de ácido acético. A legislação brasileira estabelece que a acidez do vinagre deve ter no mínimo de 4 %m/v de ácido acético e, no máximo, 1 %v/v de álcool (Fonte: Ministério da Agricultura - Portaria nº 745, de 24 de outubro de 1977). Geralmente, o vinagre comestível contém de 4 a 8 % m/v de ácido acético.

Nesta aula, a acidez do vinagre será determinada em termos do teor de ácido acético, utilizando-se um método químico de análise, a volumetria ácido-base.


Uma quantidade pré-estabelecida de vinagre contendo ácido acético, um ácido fraco, será determinada por meio de uma titulação com uma base forte, usando um indicador ácido-base para detecção do ponto final da titulação.

Antes de iniciarmos os trabalhos no laboratório, vamos propor o procedimento para a determinação do teor de ácido acético em vinagre.

Para tal, algumas diretrizes são necessárias. Precisamos discutir inicialmente todos os parâmetros para que essa determinação seja eficiente e precisa e para que os erros instrumentais e do operador sejam minimizados. Vamos organizar o trabalho de modo a otimizar o tempo e o consumo de reagentes, evitando assim, etapas desnecessárias de execução. Procedendo assim, ao final dos trabalhos, teremos uma maior confiança nos resultados obtidos experimentalmente.

2. Planejamento do procedimento experimental

Antes de se iniciar propriamente a execução dos trabalhos práticos é necessário estabelecer qual o titulante deve ser utilizado, estimar a quantidade de titulante que será gasto na titulação e a quantidade do titulado que será analisado. Também, precisamos decidir quais as vidrarias corretas devem ser utilizadas e, finalmente, propor um procedimento para a determinação quantitativa da acidez do vinagre comercial. Para isto, é desejável que seja feita uma discussão prévia detalhando os aspectos acima apontados e que os cálculos necessários sejam realizados e estejam disponíveis e organizados antes que os trabalhos práticos sejam propriamente iniciados.

Sempre que a indicação  for vista, vocês devem reservar o tempo necessário para realizar os cálculos solicitados. Sugerimos que estes cálculos sejam feitos de forma explícita e registrados em um bloco ou caderno de anotações de trabalhos de laboratório. Desaconselhamos inteiramente o uso de folhas avulsas e soltas para este propósito.

2.1 Escolha do titulante a ser utilizado e sua concentração

O ácido acético, constituinte do vinagre, bem como a maioria dos ácidos orgânicos, é um ácido fraco. Ácidos fracos, via de regra, podem ter suas quantidades determinadas em uma solução através de uma reação com uma base forte. Uma reação de um ácido fraco com uma base forte ocorre de forma rápida e completa atendendo, desta maneira, os requisitos básicos para que um método volumétrico possa ser utilizado.

Um outro fato importante, ácidos fracos devem sempre ser titulados com uma base forte para que a curva de titulação tenha uma inflexão bem definida e mostrando uma ampla faixa de variação de pH em torno do ponto de equivalência. Essas características atendidas possibilitam uma escolha de um número maior de indicadores visuais que irão sinalizar o ponto final da titulação. Também, o uso de uma base forte como titulante, contribui para a diminuição dos erros causados pelas reações paralelas entre o indicador e o titulante, diminuindo, portanto, a diferença entre os volumes do titulante que definem o ponto de equivalência e o ponto final da titulação. Somados, esses efeitos contribuem para a diminuição do erro global causado pelo indicador.

O titulante usado nesta prática será uma solução padronizada de hidróxido de sódio em concentração em torno de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, que deve ser colocado em uma bureta. Na Aula 2 do livro 2 (parte prática) preparamos e padronizamos uma solução de hidróxido de sódio numa concentração em torno de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Na parte teórica desta disciplina, quando foi construída a curva de titulação para os ácidos fracos titulados com bases fortes, discutimos a adequação de se usar soluções de bases fortes na concentração da ordem de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Se necessário, retorne a essa discussão, relendo a aula 4 do livro 1 (parte teórica) desta disciplina.

2.2 Escolha do volume da bureta a ser utilizada

Para prosseguirmos, neste planejamento para a titulação, devemos responder á pergunta:

— Qual deve a capacidade da bureta a ser utilizada? Buretas de 10,00 mL, 25,00 mL ou 50,00 mL?

Essa pergunta deve ser respondida tendo em mente a disponibilidade dessas vidrarias no laboratório, assim como o gerenciamento da quantidade do reagente que será consumido. Outra pergunta a ser respondida é:

— Para cada opção escolhida entre as alternativas acima indicadas, qual deve ser o volume de titulante a ser gasto para que a reação entre titulante e titulado se processe completamente?

As respostas procuradas podem ser encontradas se concatenarmos a análise do problema como se segue. Se utilizarmos uma bureta de 25,00 mL e conhecemos a sua precisão, podemos estimar o volume de titulante a ser gasto tomando como base essa precisão.

Uma bureta tem um erro que equivale à metade de sua menor divisão de leitura de volume. Para uma bureta de 25,00 mL, a menor divisão de leitura é de 0,1 mL; o erro deste equipamento é, portanto, 0,05 mL. Se a nossa meta for um consumo de 1,00 mL de titulante, cometeremos um erro neste volume de 0,05 mL e assim, nosso erro instrumental será de 5 %.

$$\text{Erro na leitura do volume} = \frac{0,05}{1,00} \times 100 = 5\%$$

Imaginando um consumo de 5,00 mL, o erro de 0,05 ml neste volume será diminuído, isto é, esse erro será de 1 %.

$$\text{Erro na leitura do volume} = \frac{0,05}{5,00} \times 100 = 1\%$$

Podemos notar que o menor erro instrumental será cometido quando a nossa proposta for o consumo da capacidade máxima da bureta, isto é, o gasto de 25,00 mL do titulante colocados em um bureta de 25,00 mL. O erro será de 0,2%.

Poderemos cometer, entretanto, outro erro para casos em que as soluções tituladas sejam mais concentradas; nestes casos deve ser consumido um volume maior que 25,00 mL de titulante. Para esta situação, a bureta deverá ser novamente preenchida com o titulante e a titulação prosseguida até o seu término. Assim, o volume de titulante será a soma desses dois (ou mais) volumes de titulante gasto e o erro de leitura será a soma do erro das leituras feitas: isto certamente favorecerá a um erro instrumental maior na medida experimental.

Normalmente, estima-se um consumo do titulante em torno da metade da capacidade máxima da bureta. Para uma bureta de 10,000 ± 0,025 mL estimamos consumir 5,000 mL de titulante, enquanto que uma bureta de 25,00 estimamos consumir 12,50 mL de titulante, e assim por diante.

🕒 Escolham a bureta a ser utilizada e qual o volume de titulante a ser medido nesta bureta. Estimem o erro de leitura de uma medida própria desta bureta.

As próximas discussões serão feitas considerando que uma bureta de 25,00 mL será utilizada. Isto significa que o volume do titulante a ser utilizado deve ser em torno de 12,5 mL (a metade da capacidade da bureta).

2.3 Preparando a amostra de vinagre

A amostra de vinagre a ser titulada já se encontra na forma de uma solução. Isto elimina, portanto, a etapa de dissolução da amostra; isto é, não é necessário dissolver o ácido acético em solvente adequado. Em uma volumetria ácido-base geralmente trabalha-se com amostras a serem tituladas na forma de soluções.

O vinagre contém aproximadamente 4 gramas de ácido acético em 100 mL de vinagre, 4 % m/v. Este dado está registrado nos rótulos dos frascos de vinagre.

🕒 Calcule a concentração de ácido acético no vinagre, em mol L⁻¹

A resposta a este problema é simples. Conhecendo a massa molar do ácido acético, $M = 60,05 \text{ g mol}^{-1}$, a concentração em mol L⁻¹ deste ácido pode ser imediatamente calculada por:

$$C(\text{mol L}^{-1}) = \frac{4\text{g}}{(60 \text{ g mol}^{-1}) (0,1 \text{ L})}$$

$$C = 0,7 \text{ mol L}^{-1}$$

O vinagre tem uma concentração de ácido acético cerca de 7 vezes maior do que a concentração de 0,1 mol L⁻¹ da solução de hidróxido de sódio que será utilizada como titulante.

É conveniente (mas não necessário) que a concentração do titulante e titulado sejam iguais, ou pelo menos, próximas entre si para que se tenha volumes compatíveis de titulante e titulado no processo de titulação.

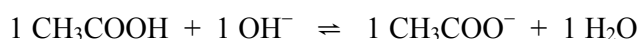
Para estimar o volume da amostra que deverá ser titulada, algumas considerações preliminares devem ser feitas. Esta estimativa deve ser feita antes da execução do trabalho prático.

🕒 Considerando um volume gasto de 12,5 mL de uma solução 0,1 mol L⁻¹ de hidróxido de sódio (o titulante), estime o volume de vinagre a ser utilizado na titulação.

Vamos conferir sua resposta de forma indireta. Vamos responder à pergunta inversa:

— Se medimos 25,00 mL de **vinagre**, qual o volume aproximado da solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH será necessário para reagir completamente com o ácido acético contido no vinagre?

Como a reação mostra uma relação estequiométrica de 1:1, um mol de ácido acético reage com um mol de hidróxido (na equação química abaixo representada apenas por sua hidroxila, pois o NaOH é um eletrólito forte),



Então, a quantidade de matéria de ácido acético (em mol) é igual à quantidade de matéria de hidróxido de sódio. Portanto, no ponto de equivalência:

$$n_{\text{CH}_3\text{COOH}} = n_{\text{NaOH}}$$

Como,

$$C (\text{mol L}^{-1}) = \frac{n (\text{mol})}{V (\text{L})}$$

$$n (\text{mol}) = C (\text{mol L}^{-1}) \times V (\text{L})$$

Se medimos 25 mL de solução de vinagre $0,7 \text{ mol L}^{-1}$, teremos um consumo de aproximadamente 175 mL de NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Verifique:

$$n_{\text{CH}_3\text{COOH}} = n_{\text{NaOH}}$$

$$0,7 \text{ mol L}^{-1} \times 25 \text{ mL} = 0,1 \text{ mol L}^{-1} \times V_{\text{NaOH}}$$

$$V_{\text{NaOH}} = 175 \text{ mL}$$

No laboratório temos buretas com capacidade para medir este volume? Se sim, podemos então medir 25 mL de vinagre para ser titulado com a solução de NaOH preparada. Se não, então um volume menor da amostra deve ser coletada. 🕒 **Qual a sua sugestão?**

Vamos tentar novamente. Considerando um gasto de aproximadamente 12,5 mL de solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH, qual o volume da solução de vinagre deve ser medido? Seguindo o mesmo raciocínio traçado acima, calculamos:

$$n_{\text{CH}_3\text{COOH}} = n_{\text{NaOH}}$$

$$0,7 \text{ mol L}^{-1} \times V_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 0,1 \text{ mol L}^{-1} \times 12,5 \text{ mL}$$

$$V_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,8 \text{ mL}$$

É suficiente que colemos 1,8 mL de vinagre. Este é o volume procurado.

A medida de 1,8 mL de vinagre pode ser feita com auxílio de uma pipeta de $2,000 \pm 0,006$ mL ou com uma bureta de $5,00 \pm 0,01$ mL. O erro instrumental de uma pipeta de 2,000 é 0,3 %, enquanto para a medida de 1,8 mL numa bureta de 5,00, o erro é de 0,6 %. Buretas com capacidades maiores introduzem erros maiores na leitura de um volume de 1,8 mL. Portanto, é mais adequado utilizar uma pipeta de $2,000 \pm 0,006$ mL, se ela estiver disponível no laboratório.

Há alternativa para se preparar a amostra de vinagre para ser titulada? Sim. A rigor existem muitas outras maneiras de fazê-lo. Vamos a um exemplo.

O vinagre contém ácido acético numa concentração de $0,7 \text{ mol L}^{-1}$. Se desejarmos um consumo de 12,5 mL de solução de NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em uma titulação, utilizando uma bureta de 25,00 mL, podemos então diluir a solução de vinagre de tal forma que a concentração de ácido acético seja $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Assim feito, se a amostra de vinagre for diluída cerca de 7 vezes, a concentração em ácido acético será aproximadamente $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e 12,5 mL dessa solução diluída será consumida por 12,5 mL do titulante.

Para se efetuar esta diluição, deve-se considerar a vidraria disponível no laboratório e a facilidade de cálculo a ser feito. Para facilitar o cálculo, a diluição poderá ser feita por um fator de 10 vezes e, assim, haverá um consumo menor de titulante (menos que os 12,5 mL estipulados, pois a solução de vinagre estará um pouco mais diluída que $0,1 \text{ mol L}^{-1}$). Vamos calcular o volume de uma solução 0,1 de NaOH necessário para titular 12,5 mL de uma solução de vinagre $0,07 \text{ mol L}^{-1}$ em ácido acético:

$$\begin{aligned}n_{\text{CH}_3\text{COOH}} &= n_{\text{NaOH}} \\0,07 \text{ mol L}^{-1} \times 12,5 \text{ mL} &= 0,1 \text{ mol L}^{-1} \times V_{\text{NaOH}} \\V_{\text{NaOH}} &= 8,75 \text{ mL}\end{aligned}$$

Observe que o consumo desse volume de NaOH acarretará num erro instrumental relativo maior (0,6 %) de leitura da bureta. Para reduzir (se desejado) este erro, podemos, naturalmente, propor que um volume maior dessa solução diluída de vinagre seja utilizado na titulação.

Para a realização desta prática vamos utilizar 20,00 de solução diluída de vinagre contendo ácido acético a uma concentração de $0,07 \text{ mol L}^{-1}$. Estipulado este volume e concentração, estimamos que o volume de uma solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ NaOH a ser na gasto na titulação será de :

$$n_{\text{CH}_3\text{COOH}} = n_{\text{NaOH}}$$

$$0,07 \text{ mol L}^{-1} \times 20 \text{ mL} = 0,1 \text{ mol L}^{-1} \times V_{\text{NaOH}}$$

$$V_{\text{NaOH}} = 14 \text{ mL}$$

Tudo analisado, uma última pergunta deve ser respondida: qual o volume total de solução diluída de vinagre deve ser preparado? A razão desta pergunta recai no número de titulações, ou repetição de titulações, que planejamos (ou eventualmente necessitaremos) fazer. Vamos considerar que a determinação da quantidade de ácido acético em uma amostra de vinagre seja feita em triplicata. Isto trará qualidade e confiança no resultado final obtido.

Para que cada uma das medidas seja realizada, um volume (alíquota) de 14,00 mL da amostra deverá ser pipetado. Assim, devemos preparar pelo menos, 100 mL da solução diluída de vinagre. O excesso de volume, devemos lembrar, será gasto para se fazer o ambiente na vidraria e uma reserva estratégica deve ser pensada para o caso de haver necessidade de se repetir uma ou mais titulações.

Para se preparar 100 mL da solução diluída ($0,07 \text{ mol L}^{-1}$) de vinagre, podemos pipetar 10,00 mL da amostra de vinagre comercial (a solução estoque) e transferi-lo para um balão volumétrico de 100,00 mL e completar o volume com água destilada.

Resumindo, nesta sub-seção, dois procedimentos foram estudados para o preparo da amostra do vinagre a ter a quantidade de ácido acético determinado por meio de uma titulação com uma solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH:

1. Medir 2,000 mL de vinagre e titular com NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ consumindo aproximadamente 12,5 mL de titulante.
2. Diluir a solução de vinagre 10 vezes, obtendo uma solução de vinagre cuja concentração de ácido acético é $0,07 \text{ mol L}^{-1}$. Esta solução é, então, pipetada (20,00 mL) e titulada com uma solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH, consumindo aproximadamente 12,5 mL desta base.

2.4 Escolhendo o indicador

Um dos produtos da reação da titulação do ácido acético com o hidróxido de sódio é a base conjugada CH_3COO^- (acetato) do ácido acético. O pH de uma solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de acetato de sódio é 8,7 e o de uma solução $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ é 8,2. Isto implica que o indicador a ser utilizado deverá ter uma zona de viragem entre esses valores de pH. Pela Tabela 2.1 ou pelo Esquema 2.1 da Aula 2 do volume 1 (parte teórica) desta disciplina, podemos ver que a fenolftaleína é perfeitamente

adequada para esse propósito, uma vez que a sua zona de transição é entre 8,0 e 10,0 na escala pH, com um ponto de transição em $\text{pH} = 9$.

A Figura 3.1 ilustra três etapas de uma titulação do vinagre com uma solução de NaOH, usando a fenolftaleína como indicador.

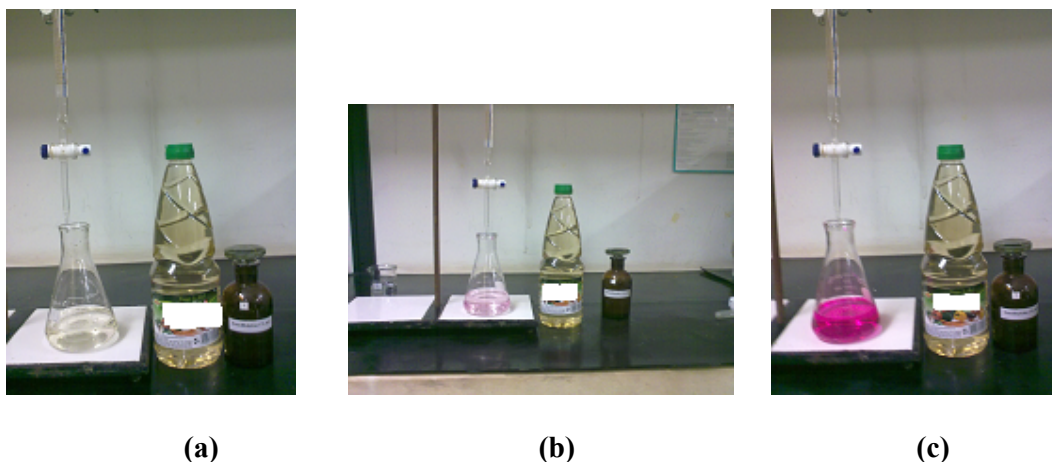


Figura 3.1: Titulação de vinagre com NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, usando a fenolftaleína como indicador. (a) antes da adição de titulante, o NaOH, (b) no ponto final da titulação e (c) após o ponto final da titulação.

3. Parte Experimental

3.1 Organizando o trabalho

É desejável que os trabalhos sejam realizados com grupos de no máximo três (3) alunos. Cada grupo receberá pipetas, balão volumétrico, bureta, béqueres, erlenmeyers, provetas, garrafa lavadeira, solução alcoólica de fenolftaleína e solução padrão de hidróxido de sódio.

3.2 Produtos químicos, vidrarias e equipamentos necessários

3.2.1 Por grupo de trabalho

➤ Vidraria e complementos

- ✓ Béquer de 250 mL e 100 mL .
- ✓ Probeta de 50 mL.
- ✓ Balão volumétrico de 100,0 mL
- ✓ Pipetas volumétricas de 2,00 mL, 10,00 mL e 20,00 mL.

- ✓ Erlenmeyer de 250 mL.
- ✓ Uma bureta de 25,00 mL
- ✓ Garrafa lavadeira com água destilada.

3.2.2 No laboratório

➤ Produtos Químicos

- ✓ Solução padrão de NaOH c.a 0,1 mol L⁻¹.
- ✓ Solução alcoólica 0,1 % m/v de fenolftaleína.

3.3 Procedimentos

Seqüência A

1. Pipete, em triplicata, 2,000 mL de vinagre.
2. Transfira quantitativamente as alíquotas do vinagre para três erlenmeyers de 250 mL. Adicione, em cada frasco, cerca de 100 mL de água destilada e agite-os, em seguida.
3. Adicione 2 ou 3 gotas de solução alcoólica de fenolftaleína 0,1 % m/v nos erlenmeyers.
4. Titule a solução de vinagre com uma solução de NaOH c.a. 0,1 mol L⁻¹ até que uma coloração rósea tênue seja estabilizada. Três titulações devem ser feitas.
5. Calcule a média das concentrações obtidas para o ácido acético na amostra de vinagre analisada, em % m/v. Calcule também, o desvio padrão e o intervalo de confiança (pelo teste de Student) para 95% de confiança. Expresse o seu resultado em termos da média da concentração, desvio padrão e o intervalo de confiança obtidos.

Seqüência B

1. Pipete 10,00 mL de vinagre e transfira-o para um balão volumétrico de 100,0 mL. Complete o volume até a marca com água destilada. Homogeneíze a solução obtida.
2. Pipete, em triplicata, 20,00 mL da solução diluída preparada e transfira esses volumes para três erlenmeyers de 250 mL.
3. Adicione nos erlenmeyers aproximadamente 50 ml de água destilada e agite-os.
4. Adicione 2 ou 3 gotas de solução alcoólica de fenolftaleína 0,1 % m/v nos erlenmeyers.
5. Titule a solução de vinagre com uma solução de NaOH c.a. 0,1 mol L⁻¹ até que uma coloração rósea tênue seja estabilizada. Três titulações devem ser feitas.
6. Calcule a média das concentrações obtidas para o ácido acético na amostra de vinagre analisada, em % m/v. Calcule também, o desvio padrão e o intervalo de confiança (pelo

teste de Student) para 95% de confiança. Expresse o seu resultado em termos da média da concentração, desvio padrão e o intervalo de confiança obtidos.

4. Análise e apresentação dos resultados

Elabore um relatório descrevendo os experimentos realizados nesta aula. Inclua os cálculos efetuados, um relato preciso e fiel dos procedimentos práticos utilizados. Apresente os resultados obtidos, as análises e interpretações relacionadas e, finalmente, as devidas conclusões e comentários necessários.

5. Autoavaliação

O leite é constituído de água, proteínas (caseína), lipídios (oleína e palmitina), glicídios (lactose e glicose), sais minerais (NaCl, KCl), vitaminas (A, B1, B2, C, D, E), enzimas (fosfatases e lactases) e gases (CO₂, O₂). O leite é levemente ácido devido à presença de caseína, fosfatos, albumina, dióxido de carbono e citratos.

Por ter um alto valor nutritivo, o leite torna-se um excelente meio de cultura de microorganismos que agem como germes de fermentação, oxidando a lactose a ácido láctico (CH₃CHOHCOOH; $M= 90 \text{ g mol}^{-1}$), aumentando assim, a acidez do leite. Se essa acidez for muita elevada, o leite torna-se impróprio para o consumo, pois a acidez em excesso indica uma alta atividade microbiana.

A legislação vigente diz que a acidez do leite deve estar entre os valores de 0,15 – 0,20% m/v em ácido láctico, isto é, 0,15 – 0,20 gramas de ácido láctico por 100 mL de leite.

Proponha um procedimento para a determinação da acidez de um lote de leite exposto a uma cultura de microorganismo. Desta exposição, o teor de ácido láctico presente no leite é de 1,8 % m/v. Considere que no laboratório você dispõe das seguintes vidrarias:

Pipeta: 1,000; 2,000; 5,000; 20,00; 25,00 e 50,00 mL

Bureta: 10,00; 25,00 e 50,00 mL

Balão Volumétrico: 10,00; 25,00; 50,00; 200,0; 250,0 e 500,0 mL

Béquer: 5; 25; 50; 100; 250 e 500 mL

Proveta; 10,0; 25,0; 50,0; e 500,0 mL

Balança analítica com capacidade máxima de 200 g com precisão de 0,0001 g.

Aula 4

Preparo de solução de EDTA

Meta

Preparo de solução aquosa do sal dissódico de EDTA.

Objetivos

Ao final desta aula, o aluno deverá ser capaz de:

- ✓ Fazer cálculos prévios da quantidade de reagente necessária para o preparo da solução de EDTA.
- ✓ Escolher adequadamente as vidrarias volumétricas a serem utilizadas no preparo da solução e na titulação.

1. Introdução

A volumetria com formação de complexos, ou complexometria, ou volumetria de complexação baseia-se em reações que envolvem um cátion M e um ligante L com formação de um complexo suficientemente estável para que a reação seja utilizada como um método volumétrico. Majoritariamente, a volumetria de complexação é utilizada para determinações quantitativas de íons metálicos em diversos materiais.

O caso mais simples da volumetria de complexação é o de uma reação que origina um complexo do tipo 1:1.



cuja constante de estabilidade ou de formação é dada pela seguinte expressão:

$$K_f = \frac{[ML]}{[M][L]}$$

A titulação de metais com agentes complexantes monodentados, como, por exemplo, a amônia, usualmente não é muito bem sucedida e, portanto, é pouco usada, uma vez que dificilmente se consegue um ponto final bem definido, correspondente ao complexo estequiométrico, o que inviabiliza o seu uso em análises quantitativas. A grande maioria dos íons metálicos tem número de coordenação 4 ou 6 e, portanto, se combinam com o mesmo número de ligantes monodentados. O

ligante é adicionado seqüencialmente e cada etapa da titulação corresponde a uma constante de equilíbrio. Essas constantes de formação são frequentemente muito próximas uma das outras e não muito grandes, de modo que uma das etapas não se completa antes que a seguinte se inicie; isto significa que não se pode fazer a titulação em etapas. As poucas aplicações de sucesso com ligantes monodentados envolvem íons metálicos com número de coordenação 2.

Os ligantes polidentados, que têm 2 ou mais grupos complexantes na molécula, são, excepcionalmente, úteis para titulações de íons metálicos. Tais ligantes, também chamados agentes quelantes, reagem com os metais em uma única etapa, evitando, assim, as complicações das reações em etapas.

A introdução do uso do ácido etilenodiaminotetracético (EDTA), em 1945, e outros ácidos aminocarboxílicos, posteriormente, ampliou notavelmente o campo da análise complexométrica. Os ácidos aminocarboxílicos, conhecidos como complexonas, formam complexos do tipo 1:1, solúveis em água e bastante estáveis com a maioria dos metais, inclusive os alcalino-terrosos.

Em Química Analítica, o quelante mais importante é o EDTA, embora também sejam usados o ácido nitrilotriacético (NTA), o ácido trans-1,2-diaminociclohexanotetracético (DCTA), o ácido dietilenotriaminopentacético (DTPA) e o ácido bis-(2-aminoetil)etilenoglicol-NNN'N'-tetracético (EGTA).

Não podemos esquecer que, para que uma determinada reação possa ser usada num método volumétrico, quatro requisitos devem ser obedecidos:

- a. A reação deve ser descrita por uma equação química bem definida e estequiométrica.
- b. A reação deve ser quantitativa no ponto de equivalência.
- c. A reação deve ser rápida.
- d. O ponto final da titulação deve ser bem definido e facilmente detectado.

2. Complexometria com EDTA

O EDTA é um ligante hexadentado, contendo 6 átomos capazes de atuar como doadores de pares de elétrons, sendo 4 átomos de oxigênio provenientes dos quatro grupos carboxílicos e 2 átomos de nitrogênio com seus pares de elétrons livres.

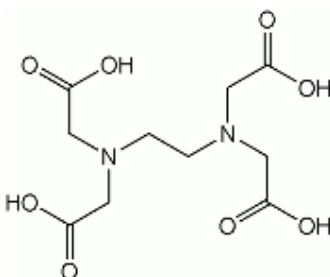


Figura 4.1: Estrutura do EDTA

Em soluções fortemente básicas ($\text{pH} > 12$) todos os grupos carboxílicos estão desprotonados e o EDTA forma complexos estáveis, do tipo 1:1, com quase todos os metais multivalentes conforme representado na Figura 4.2.

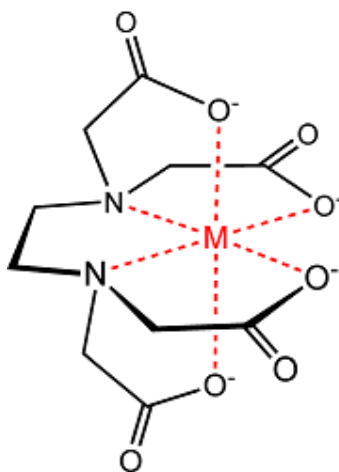


Figura 4.2: Representação do EDTA complexado com um íon metálico M.

Entretanto, o fato do EDTA formar complexos estáveis com praticamente todos os cátions pode levar a falsa idéia de baixa seletividade para a volumetria de complexação e, conseqüentemente, pouco uso em amostras “reais”. No entanto, podemos conseguir um considerável controle sobre a reatividade tanto do EDTA como dos íons metálicos pelo ajuste do pH do meio e pelo uso de agentes complexantes auxiliares.

A forma aniônica do EDTA é geralmente representada pela letra Y, isto é, o EDTA sem os seus quatro prótons da hidroxila dos quatro grupos carboxílicos:

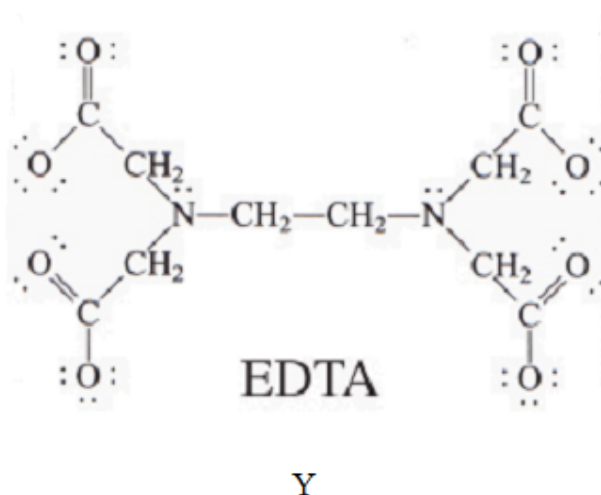
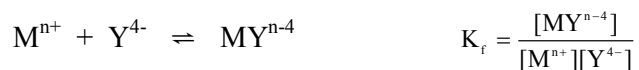


Figura 4.3: Representação esquemática do EDTA

Além de ser um ligante hexadentado, o EDTA é um ácido tetraprótico e pode existir em várias formas protonadas, representadas por H_4Y , H_3Y^- , H_2Y^{2-} , HY^{3-} e Y^{4-} . Todas essas formas podem reagir com um dado metal para levar ao complexo metal-EDTA, e cada reação será representada por uma constante de equilíbrio diferente. Arbitariamente, usamos a equação química com o tetraânion (Y^{4-}) e sua respectiva expressão de constante de equilíbrio para descrever a reação de formação do complexo metal-EDTA.



No entanto, deve-se considerar que a concentração do íon hidrogênio afetará a posição do equilíbrio pela influência na concentração do Y^{4-} na solução.

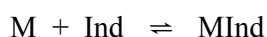
Para o EDTA reagir com o íon metálico, os íons hidrogênio ligados aos grupos carboxílicos devem ser removidos. Em soluções fortemente básicas, esses hidrogênios são removidos por reação com o íon hidróxido. Em soluções mais ácidas, os íons metálicos devem ser capazes de deslocar os íons hidrogênio. Uma vez que os íons metálicos diferem significativamente na sua habilidade para deslocar os íons hidrogênio, a acidez da solução pode ser usada para “regular” a reatividade do EDTA com os íons metálicos. Por exemplo, muitos íons metálicos reagem quantitativamente com uma quantidade estequiométrica de EDTA em pH 10, mas apenas poucos, como o Fe^{3+} e o Hg^{2+} , também reagem quantitativamente em pH 2.

Normalmente, as soluções a serem tituladas com EDTA são tamponadas, de modo que o pH permaneça constante mesmo com a liberação de íons hidrogênio à medida que o complexo vai sendo formado. O pH é normalmente ajustado no valor mais baixo que torna possível a complexação.

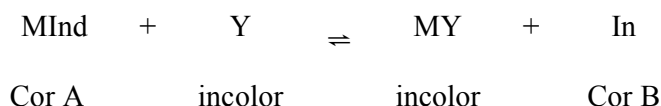
Em valores altos de pH muitos íons metálicos tendem a precipitar como hidróxidos. Em muitas titulações, a concentração do cátion é mantida tão baixa quanto $0,010 \text{ mol L}^{-1}$ a $0,0010 \text{ mol L}^{-1}$ para diminuir as chances de precipitação. Outras vezes, para minimizar esse problema, são adicionados agentes complexantes auxiliares, que reagem com o íon metálico, evitando a sua precipitação quando o meio se tornar básico. O complexo formado entre o íon metálico e o agente complexante auxiliar deve ter estabilidade intermediária entre o hidróxido metálico e o complexo metal-EDTA. Dessa forma, ele se formará preferencialmente ao hidróxido, mas o íon metálico será liberado à medida que o EDTA for sendo adicionado, pois o complexo com EDTA é mais estável que o complexo metal agente complexante auxiliar. A amônia é especialmente usada para esse propósito, porque forma complexos solúveis com a maioria dos metais de transição e quando misturada com o seu ácido conjugado, o íon amônio, NH_4^+ , forma um tampão básico. Assim, as expressões das constantes condicionais são utilizadas no lugar das constantes de formação para a reação de titulação.

3. Indicadores para as titulações com EDTA

Os indicadores usados na volumetria de complexação, chamados de indicadores metalocrômicos, são agentes complexantes fracos que exibem cores diferentes na forma complexada e na forma livre. Quando esse indicador é adicionado à solução a ser titulada, ocorre a formação de um complexo colorido com o analito.



onde M se refere ao íon metálico e Ind ao indicador. As cargas foram omitidas para melhor clareza. O frasco de titulação contém, então, M e MInd. Quando o titulante é adicionado ocorre a reação com o metal livre até que essencialmente ele acabe, e, nesse ponto, começa a acontecer o deslocamento do metal do complexo MInd.



Isso constitui o ponto final da reação e é responsável pela mudança de cor que sinaliza o fim da titulação. Para essa reação ocorrer, o complexo metal-titulante deve ser mais estável do que o complexo metal-indicador, isto é, K_{MY} deve ser maior que K_{MInd} .

4. Técnicas de Titulação com EDTA

Os procedimentos e as condições específicas para as titulações com EDTA são numerosos, portanto, serão discutidos apenas os tipos mais comumente utilizados. Várias técnicas de titulação são utilizadas e precisam ser definidas e discutidas.

4.1. Titulação Direta

Aproximadamente 40 cátions podem ser determinados por titulação direta com solução padrão de EDTA, usando indicadores metalocrômicos. A titulação direta consiste em titular a solução contendo um íon metálico com uma solução padrão de EDTA.

Três fatores principais podem inviabilizar o uso da titulação direta:

- reação lenta entre o EDTA e o cátion;
- dificuldade de manter o analito solúvel nas condições necessárias para a titulação direta;
- inexistência do indicador adequado.

4.2. Titulação de retorno ou contratitulação

Os cátions que não podem ser titulados diretamente, pois muitas vezes a cinética da reação não é favorável, mas que formam complexos muito estáveis com o EDTA, podem ser determinados por titulação de retorno ou contratitulação.

A titulação de retorno ou contratitulação consiste na adição de uma quantidade em excesso, mas exatamente medida de EDTA à solução do titulado, o analito e o excesso de EDTA que não reagiu com o analito é, então, titulado com uma solução padronizada de zinco ou de magnésio, usando Calmagita ou Erio T como indicador. Assim, a quantidade de matéria total de EDTA adicionada ao frasco de titulação é igual à quantidade de matéria do analito e da quantidade de EDTA em excesso.

$$n_{EDTA \text{ Total}} = n_{\text{Analito}} + n_{EDTA \text{ Excesso}}$$

A quantidade de matéria de EDTA em excesso é igual à quantidade de matéria de zinco ou de magnésio, determinada na titulação.

$$n_{EDTA \text{ Excesso}} = n_{Zn}$$

ou

$$n_{\text{EDTA Excesso}} = n_{\text{Mg}}$$

Assim, a quantidade de matéria do analito é determinada pela diferença entre a quantidade de matéria total de EDTA e a quantidade de EDTA em excesso, que é determinada durante a titulação com a solução padrão de zinco ou de magnésio.

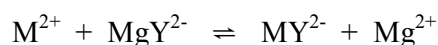
$$n_{\text{Analito}} = n_{\text{EDTA Total}} - n_{\text{EDTA Excesso}}$$

Para o procedimento apresentar bons resultados é necessário que o complexo Zn-EDTA ou Mg-EDTA seja menos estável do que o complexo analito-EDTA.

A contratitulação é também útil para a análise de amostras que contêm ânions que formam sais pouco solúveis com o analito nas condições necessárias para a completa complexação. O excesso de EDTA evita a formação do precipitado.

4.3. Titulação de substituição

Essa técnica é usada quando não se tem o indicador adequado para o cátion a ser determinado. Um excesso de uma solução contendo o complexo magnésio-EDTA é adicionado à solução do analito e, então, o íon metálico, M^{2+} , desloca o magnésio do complexo relativamente fraco Mg-EDTA.



O Mg^{2+} deslocado é, então, titulado com uma solução padrão de EDTA, usando Calmagita ou ErioT como indicador.

Para essa técnica ser usada é necessário que o complexo analito-EDTA seja mais estável do que o complexo magnésio-EDTA.

4.4. Titulação Indireta

Certos cátions e ânions são ainda determináveis segundo técnicas indiretas diversas.

O sódio pode ser determinado mediante precipitação como acetato tríplice $NaZn(UO_2)_3Ac_9$, seguida de titulação do íon zinco com solução padrão de EDTA.

O fosfato é determinado mediante precipitação como $NH_4MgPO_4 \cdot 6H_2O$, dissolução do precipitado em ácido clorídrico diluído, adição de excesso de solução padrão de EDTA, tamponado ao pH 10 e titulação com solução padrão de magnésio em presença de Erio T.

A determinação de sulfato baseia-se na adição de um excesso conhecido de íon bário para precipitar o sulfato de bário; o íon bário residual é determinado mediante titulação com EDTA.

5. Soluções padrão de EDTA

As formas do EDTA mais comumente disponíveis no comércio são a do ácido livre, H_4Y , e a do sal dissódico, $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$.

O ácido livre é pouco solúvel em água, aproximadamente 2 g L^{-1} , e deve ser dissolvido em solução diluída de hidróxido de sódio, ao contrário do sal dissódico que é bastante solúvel em água, aproximadamente 108 g L^{-1} . O sal dissódico adquirido comercialmente pode conter traços de umidade. Após secagem a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ a sua composição concorda exatamente com a fórmula $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$ ($M = 372,24 \text{ g mol}^{-1}$), mas não deverá ser usado como padrão primário. A menos que seja feito um procedimento de purificação, a solução deve ser padronizada com um padrão primário adequado.

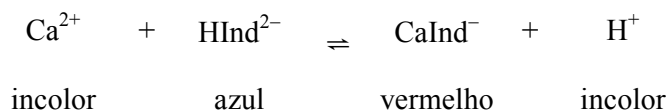
As soluções de EDTA são bastante estáveis e podem ser estocadas por longos períodos sem nenhuma alteração significativa em sua concentração. A água empregada na preparação dessas soluções, especialmente as soluções diluídas, deverá estar isenta de traços de íons. A estocagem prolongada deve ser feita em recipientes de polietileno, uma vez que os frascos de vidro liberam, com o tempo, quantidades apreciáveis de cátions e ânions para as soluções de EDTA.

5.1. Purificação da solução de EDTA

O sal comercial poderá ser purificado preparando-se uma solução, à temperatura ambiente, com cerca de 20 g do sal por 200 mL de água. A essa solução adicionamos etanol até que apareça um precipitado permanente e, então, filtramos a solução. O filtrado é diluído com um volume igual de etanol e novamente filtrado em um funil de vidro sinterizado, lavado com acetona e, por último, com éter etílico. O precipitado é secado ao ar, à temperatura ambiente, durante 12 horas e, depois, em estufa a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ por pelo menos 24 horas.

5.2. Padronização da solução de EDTA

O EDTA é usualmente padronizado contra uma solução de íons cálcio, preparada pela dissolução de carbonato de cálcio puro e seco em ácido clorídrico e aquecimento até a ebulição para eliminar o dióxido de carbono resultante da reação. A titulação apresenta excelentes resultados quando o Arsenazo I é usado como indicador, mas um pequeno problema surge quando é usado o Erio T ou a Calmagita. Esses indicadores, na verdade, não são indicados para a titulação do cálcio porque formam complexos pouco estáveis. No início da titulação, o complexo cálcio-indicador não estará apreciavelmente dissociado devido à presença de um grande excesso de íons cálcio não titulados. Assim, a posição de equilíbrio favorece os produtos da reação:

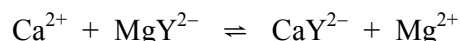


e a solução permanece vermelha. À medida que a titulação prossegue, e mais Ca^{2+} é complexado com o titulante, a posição de equilíbrio se desloca para esquerda, causando uma mudança gradual da cor da solução.

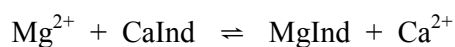
Esse problema pode ser resolvido se forem considerados os seguintes pontos:

- Em pH10, K'_{CaY} é $1,8 \times 10^{10}$ e o K'_{MgY} é $1,8 \times 10^8$, o que significa que CaY^{2-} é mais estável do que MgY^{2-} .
- Em pH10, K'_{MgInd} é $1,3 \times 10^7$ e o K'_{CaInd} é $1,3 \times 10^5$, o que significa que MgInd é mais estável do que CaInd .
- MgInd é suficientemente estável, de modo que não é apreciavelmente dissociado antes do ponto de equivalência.

Se uma pequena quantidade de magnésio for adicionada à solução de EDTA não padronizada ocorrerá a formação do MgY^{2-} . Como o EDTA ainda não está padronizado, a ligeira alteração na concentração da solução não é significativa. Quando o titulante é adicionado à solução padrão, ocorrerá uma reação de troca com os íons cálcio



Os íons Mg^{2+} agora livres deslocarão os íons cálcio de seu complexo com o indicador:



O MgInd produzido, por ser mais estável do que o seu análogo de cálcio, permanecerá sem dissociar até que o ponto de equivalência seja alcançado, e o problema da mudança gradual de cor é evitado.

6. Parte Experimental

6.1. Organizando o trabalho

É desejável que os trabalhos sejam realizados com grupos de no máximo três (3) alunos. Cada grupo receberá o material necessário, produtos químicos, solventes, vidrarias, para o preparo de soluções de EDTA.

6.2. Produtos químicos, vidrarias e equipamentos necessários

6.2.1. Por grupo de trabalho

➤ Vidraria

- ✓ Béquero de 250 mL.
- ✓ Balão volumétrico de 250,0 mL.

6.2.2. No laboratório

➤ Produtos Químicos

- ✓ Sal dissódico de EDTA.

➤ Equipamentos

- ✓ Balança analítica.

6.3. Planejamento para o preparo de 250,0 mL de solução padrão de EDTA 0,01 mol L⁻¹

Antes de se iniciar propriamente o preparo de cada solução, é necessário que as quantidades do soluto a ser utilizadas sejam corretamente determinadas.

6.3.1. 🕒 Cálculo da massa do soluto

Inicialmente devemos calcular a massa do soluto, sal dissódico do EDTA, Na₂H₂Y.2H₂O, necessária para prepararmos a solução. Sabendo que a massa molar do sal dissódico do EDTA é 372,24 g mol⁻¹, determine a massa necessária deste sal para preparar a solução desejada.

6.3.2. Preparo da solução

Para ser tratado como um padrão primário, o sal dissódico do EDTA deve ser previamente purificado e secado, conforme descrito na seção 5.

A massa do sal calculada no item anterior deve ser pesada em uma balança analítica e transferida para um béquer para dissolução. Após completa dissolução a solução deve ser transferida para um balão volumétrico e assim teremos uma solução de concentração exatamente conhecida.

6.3.3. Procedimento

1. Pese, em balança analítica, exatamente uma massa de sal dissódico do EDTA próxima da massa calculada no item 1 desta seção.
2. Transfira a massa pesada para um béquer de 250 mL. Adicione ao sólido uma quantidade de água desionizada (água livre de cátions e ânions) suficiente para dissolvê-lo inteiramente.
3. Transfira, quantitativamente, por meio de um funil de vidro, o conteúdo do béquer para um balão volumétrico de 250,0 mL.
4. Lave o funil e o béquer com pequenas porções de água desionizada, e transfira todo o líquido de lavagem para o balão volumétrico.
5. Complete, até a sua marca de referência, o balão volumétrico com água desionizada e homogenize a solução agitando o balão suavemente.
6. Transfira a solução preparada para um frasco de polietileno
7. Em função da massa pesada, calcule a concentração da solução em mol L^{-1} .
8. Rotule o frasco, indicando o nome do sal, a concentração da solução e a data do preparo da solução. Observe as regras de algarismos significativos para expressar esta concentração.

Aula 5

Determinação da dureza da água

Meta

Determinação da dureza da água.

Objetivos

Ao final desta aula, o aluno deverá ser capaz de:

- ✓ Escolher adequadamente as vidrarias volumétricas a serem utilizadas na titulação para a determinação da dureza da água.
- ✓ Fazer cálculos prévios das quantidades necessárias de titulante e de titulado para a determinação da dureza da água.
- ✓ Expressar corretamente a concentração de carbonato de cálcio em água levando em conta o tratamento estatístico adequado.

1. Introdução

Historicamente, a “dureza” de uma água foi definida em termos da capacidade dos cátions presentes na água em deslocar os íons sódio e potássio dos sabões e formar com os respectivos ânions sais pouco solúveis que se aderem às superfícies. A maioria dos cátions com cargas múltiplas compartilha dessa propriedade indesejável. Em águas naturais, entretanto, a concentração dos íons cálcio e magnésio, geralmente, excede em muito a concentração de qualquer outro íon. Conseqüentemente, a dureza da água é expressa atualmente em termos da concentração de carbonato de cálcio que é equivalente à concentração total de todos os cátions multivalentes presentes na amostra.

A determinação da dureza da água é um teste analítico de grande utilidade que fornece uma medida da qualidade da água para uso doméstico e industrial. O teste é importante para a indústria porque a água dura, após aquecimento, precipita carbonato de cálcio, que provoca entupimento nas tubulações e caldeiras.

A dureza da água pode ser temporária ou permanente. A dureza temporária é devida aos bicarbonatos de cálcio, $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, e magnésio, $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, que quando a água é fervida, se decompõem com a precipitação dos respectivos carbonatos. A dureza residual, devida aos cloretos e sulfatos, que não é eliminada por ebulição, constitui a dureza permanente. A dureza total da água é a soma das durezas temporária e permanente e é expressa em mg L^{-1} ou $\mu\text{g mL}^{-1}$ de carbonato de cálcio.

A água é classificada em termos da quantidade de carbonato de cálcio: pode ser classificada como:

- ✓ A água é considerada branda ou leve quando a concentração de carbonato cálcio é menor que 75 mg L^{-1} .
- ✓ A água é considerada moderada quando a concentração de carbonato cálcio está entre 75 e 150 mg L^{-1} .
- ✓ A água é considerada dura quando a concentração de carbonato cálcio é maior que 150 mg L^{-1} .

2. Planejamento do procedimento experimental

Antes de se iniciar propriamente a execução dos trabalhos práticos é necessário estabelecer qual o titulante deve ser utilizado, estimar a quantidade de titulante que será gasto na titulação e a quantidade do titulado que será analisado. Também, precisamos decidir quais as vidrarias corretas devem ser utilizadas e, finalmente, propor um procedimento para a determinação quantitativa da dureza da água. Para isto, é desejável que seja feita uma discussão prévia detalhando os aspectos acima apontados e que os cálculos necessários sejam realizados e estejam disponíveis e organizados antes que os trabalhos práticos sejam propriamente iniciados.

2.1. Escolha do titulante a ser utilizado e sua concentração

A dureza da água, isto é, a concentração de carbonato de cálcio em água pode ser determinada por titulação dos íons cálcio com uma solução de EDTA, após a amostra ter sido tamponada em pH 10.

Então, o titulante usado nesta prática será uma solução padrão de EDTA em concentração em torno de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, que deve ser colocado em uma bureta. Na Aula 4 do livro 2 (parte prática) preparamos uma solução de EDTA numa concentração em torno de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$.

2.2. Escolha do volume da bureta a ser utilizada

Para prosseguirmos, neste planejamento para a titulação, devemos responder à pergunta:

— Qual deve a capacidade da bureta a ser utilizada? Buretas de 10,00 mL, 25,00 mL ou 50,00 mL?

Essa pergunta deve ser respondida tendo em mente a disponibilidade dessas vidrarias no laboratório, assim como o gerenciamento da quantidade do reagente que será consumido. Outra pergunta a ser respondida é:

— Para cada opção escolhida entre as alternativas acima indicadas, qual deve ser o volume de titulante a ser gasto para que a reação entre titulante e titulado se processe completamente?

As respostas procuradas podem ser encontradas se concatenarmos a análise do problema como se segue. Se utilizarmos uma bureta de 10,00 mL devemos gastar em torno de 5,00 mL de titulante; se utilizarmos uma bureta de 25,00 mL devemos gastar em torno de 12,5 mL de titulante, e assim sucessivamente. Normalmente, estima-se um consumo do titulante em torno da metade da capacidade máxima da bureta.

🕒 Escolham a bureta a ser utilizada e qual o volume de titulante a ser medido nesta bureta. Estimem o erro de leitura de uma medida própria desta bureta.

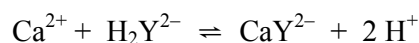
As próximas discussões serão feitas considerando que uma bureta de 25,00 mL será utilizada. Isto significa que o volume do titulante a ser utilizado deve ser em torno de 12,5 mL (a metade da capacidade da bureta).

2.3. Preparando a amostra de água

Amostras de água podem ser obtidas pela coleta da água de torneira, de um manancial, de uma caldeira ou mesmo de águas fluviais. O volume de amostra a ser pipetado depende da natureza da água. Supondo que a água a ser analisada é uma água leve, ela deve conter no máximo 75 mg L^{-1} de carbonato de cálcio, qual o volume de água deve ser medido nesta titulação?

Se a bureta usada for de 25,00 mL, devemos fazer o planejamento para gastarmos em torno da metade da capacidade da bureta, isto é um volume em torno de 12,5 mL.

Então, como a reação de titulação é 1:1,



temos que a quantidade de matéria de carbonato de cálcio será igual a quantidade de matéria de EDTA:

$$n_{\text{CaCO}_3} = n_{\text{EDTA}}$$

Expressando a quantidade de matéria de carbonato de cálcio como a razão entre a massa de carbonato de cálcio e sua massa molar, $100,0 \text{ g mol}^{-1}$, e que consumiremos aproximadamente 12,5 mL de solução de EDTA $0,0100 \text{ mol L}^{-1}$, teremos que medir uma quantidade de água correspondente a 0,0125 gramas de CaCO_3 :

$$\frac{m_{\text{CaCO}_3} \text{ (g)}}{M_{\text{CaCO}_3} \text{ (g mol}^{-1}\text{)}} = C_{\text{EDTA}} \times V_{\text{EDTA}}$$
$$\frac{m_{\text{CaCO}_3} \text{ (g)}}{100,0 \text{ (g mol}^{-1}\text{)}} = 0,01 \text{ mol L}^{-1} \times 12,5 \times 10^{-3} \text{ L}$$
$$m_{\text{CaCO}_3} = 0,0125 \text{ g de CaCO}_3$$

Isso significa que vamos precisar de aproximadamente 0,025 g ou 25 mg de carbonato de cálcio na água para gastarmos um volume de titulante correspondente à metade da capacidade da bureta.

Considerando que a água analisada é leve (75 mg de CaCO_3 em 1000 mL de água), será necessário medir um volume de 167 mL de água para corresponder a uma massa de carbonato de cálcio de 0,0125 gramas, conforme pode ser calculado;

$$\begin{array}{l} 75 \text{ mg de CaCO}_3 \quad \rightarrow \quad 1000,0 \text{ mL} \\ 25 \text{ mg} \quad \quad \quad \rightarrow \quad \quad \quad x \\ x = 167 \text{ mL} \end{array}$$

Este volume de água a ser medido é extremamente grande, não havendo pipetas ou buretas com capacidade para medir este volume.

Assim, devemos refazer os cálculos para uma alíquota pipetada de 100,00 mL, que é a maior capacidade de buretas e pipetas.

Então, se medirmos 100,0 mL de água estaremos medindo 7,5 mg ou 0,0075 g de carbonato de cálcio,

$$\begin{array}{l} 75 \text{ mg de CaCO}_3 \quad \rightarrow \quad 1000,0 \text{ mL} \\ x \quad \quad \quad \rightarrow \quad \quad \quad 100,00 \text{ mL} \\ x = 7,5 \text{ mg ou } 0,0075 \text{ g} \end{array}$$

Então, nessas condições, o volume gasto de titulante deverá ser de:

$$\frac{7,5 \times 10^{-3} \text{ g}}{100 \text{ g mol}^{-1}} = 0,01 \text{ mol L}^{-1} \times V$$
$$V = 7,5 \text{ mL}$$
$$V = 0,0075 \text{ L}$$

Portanto, deve ser pipetada uma alíquota de 100,00 mL da amostra e usada uma bureta de 10,00 mL para se fazer a titulação.

Se a amostra a ser analisada estiver em uma faixa de dureza diferente, os cálculos devem ser refeitos.

2.4. Escolhendo o indicador

O indicador mais utilizado para titulações diretas com EDTA é o Negro de eriocromo T (ErioT) que forma um complexo violeta com cálcio e tem uma coloração azul quando está na sua forma livre, isto é, quando não está complexado com o íon metálico.

A Figura 5.1 ilustra as três etapas de uma titulação de água com uma solução de EDTA, usando o Erio-T como indicador.

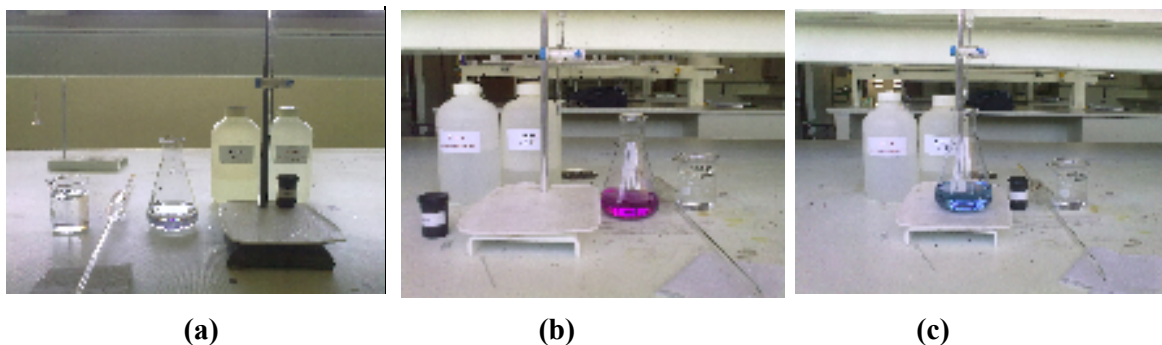


Figura 5.1: Titulação de água com EDTA $0,0100 \text{ mol L}^{-1}$, usando o Erio-T como indicador. (a) antes da adição de titulante e indicador, (b) após adição de indicador, mas sem adição de titulante e, (c) no ponto final da titulação.

3. Parte Experimental

Antes de se iniciar propriamente a execução dos trabalhos práticos é necessário estabelecer qual o titulante deve ser utilizado, estimar a quantidade de titulante que será gasto na titulação e a quantidade do titulado que será analisado. Também, precisamos decidir quais as vidrarias corretas

devem ser utilizadas e, finalmente, propor um procedimento para a determinação quantitativa da dureza da água. Para isto, é desejável que seja feita uma discussão prévia detalhando os aspectos acima apontados e que os cálculos necessários sejam realizados e estejam disponíveis e organizados antes que os trabalhos práticos sejam propriamente iniciados.

3.1. Organizando o trabalho

É desejável que os trabalhos sejam realizados com grupos de no máximo três (3) alunos. Cada grupo receberá pipetas, balão volumétrico, bureta, béqueres, erlenmeyers, provetas, garrafa lavadeira, solução de EDTA, solução tampão pH 10 e Erio-T.

3.2. Produtos químicos, vidrarias e equipamentos necessários

3.2.1. Por grupo de trabalho

➤ Vidraria e complementos

- ✓ Béquer de 250 mL e 100 mL .
- ✓ Proveta de 50 mL.
- ✓ Pipetas volumétricas de 100,00 mL.
- ✓ Erlenmeyer de 250 mL.
- ✓ Uma bureta de 10,000 mL
- ✓ Garrafa lavadeira com água destilada.

3.2.1. No laboratório

➤ Produtos Químicos

- ✓ Solução padrão de EDTA $0,0100 \text{ mol L}^{-1}$.
- ✓ Solução sólida de Erio-T 1% m/m.
- ✓ Solução tampão amônia/cloreto de amônio - pH 10.

3.3. Procedimento

1. Pipete, em triplicata, 100,00 mL de água de torneira.

2. Transfira quantitativamente as alíquotas de água para três erlenmeyers de 250 mL.
3. Adicione, em cada frasco, cerca de 2 mL de solução tampão pH = 10 e agite-os, em seguida.
4. Adicione uma pitada de solução sólida de Erio T 1% m/m.
5. Titule a solução de água com uma solução de NaOH 0,0100 mol L⁻¹ até que uma coloração azul seja estabelecida.
6. Calcule a dureza total da água e expresse o resultado em mg L⁻¹ de CaCO₃, calculando a média das concentrações obtidas para o carbonato de cálcio na amostra de água analisada, em mg L⁻¹. Calcule também, o desvio padrão e o intervalo de confiança (pelo teste de Student) para 95% de confiança. Expresse o seu resultado em termos da média da concentração, desvio padrão e o intervalo de confiança obtidos.

Aula 6

Determinação do teor de cálcio e magnésio em calcário

Meta

Determinação do teor de cálcio e magnésio em calcário

Objetivos

Ao final desta aula, o aluno deverá ser capaz de:

1. Escolher adequadamente as vidrarias volumétricas a serem utilizadas na titulação para a determinação de cálcio e magnésio em calcário.
2. Fazer cálculos prévios das quantidades necessárias de titulante e de titulado para a determinação de cálcio e magnésio em calcário.
3. Expressar corretamente a concentração de cálcio e magnésio em calcário, levando em conta o tratamento estatístico adequado.

1. Introdução

O cálcio e o magnésio formam uma série de carbonatos naturais com características peculiares e de larga aplicação industrial. Entre os mais importantes estão:

- a. Calcita: é a variedade cristalina mais pura do CaCO_3 , responsável pela formação dos estalactites e dos estalagmites das grutas e cavernas. É semitranslúcida, com aspecto amarelado. A variedade quimicamente pura, óticamente limpa e incolor é denominada Espato da Islândia.
- b. Calcário: é o mineral policristalino, constituído de CaCO_3 , contendo pequena quantidade de MgCO_3 e impurezas de Al, Fe e Mn na forma de silicatos e fosfatos. É a matéria-prima fundamental na produção de cimento e cal. O calcário de maior dureza encontra aplicação em edificações e pavimentação de ruas. A variedade metamórfica cristalina tem o nome de Mármore. À medida que a proporção de magnésio aumenta o calcário passa a ser denominado Calcário Dolomítico e encontra uso na agricultura como corretivo de solos.

- c. Dolomita: é o calcário onde cálcio e magnésio estão na proporção aproximada de 1:1 e tem, geralmente, um tom rosado. É usado como pedra de construção e ornamentação e na fabricação de certos tipos de cimento e de magnésia.
- d. Magnesita: é a variedade mais pura do MgCO_3 , de onde se obtém a magnésia usada na fabricação de tijolos refratários e na obtenção do magnésio.

2. Planejamento do procedimento experimental

Antes de se iniciar propriamente a execução dos trabalhos práticos é necessário estabelecer qual o titulante deve ser utilizado, estimar a quantidade de titulante que será gasto na titulação e a quantidade do titulado que será analisado. Também, precisamos decidir quais as vidrarias corretas devem ser utilizadas e, finalmente, propor um procedimento para a determinação quantitativa da dureza da água. Para isto, é desejável que seja feita uma discussão prévia detalhando os aspectos acima apontados e que os cálculos necessários sejam realizados e estejam disponíveis e organizados antes que os trabalhos práticos sejam propriamente iniciados.

Uma solução contendo íons Ca^{2+} e Mg^{2+} pode ser titulada com EDTA usando-se dois indicadores, o que torna possível a determinação destes dois cátions em calcário.

O cálcio e o magnésio são titulados simultaneamente pelo EDTA, em solução tamponada em pH 10, usando Erio T como indicador. Nesta titulação determinamos a quantidade total de EDTA necessária para reagir com cálcio e magnésio. O cálcio na presença de magnésio pode ser determinado usando calcon como indicador. A titulação deve ser feita em pH acima de 12, o que é conseguido pela adição de solução de KOH. Este valor de pH é suficientemente alto para precipitar quantitativamente o magnésio como $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Nesta segunda titulação determinamos a quantidade de cálcio necessária para reagir apenas com o cálcio, pois o magnésio foi precipitado como hidróxido, permanecendo, portanto, em solução, apenas íons cálcio. Como sabemos a quantidade de EDTA necessária para reagir com os dois íons e a quantidade de EDTA para reagir apenas com cálcio, por diferença determinamos a quantidade de EDTA necessária para reagir com magnésio.

As espécies interferentes Fe^{3+} e Mn^{4+} , provavelmente presentes no calcário, são previamente reduzidas, com cloreto de hidroxilamônio, a Fe^{2+} e Mn^{2+} . Os íons Fe^{2+} e Mn^{2+} , juntamente com os íons Al^{3+} , são eliminadas por adição de trietanolamina, que é um ligante que forma complexos mais estáveis com esses íons do que o EDTA.

2.1. Escolha do titulante a ser utilizado e sua concentração

O titulante usado nesta prática será uma solução padrão de EDTA em concentração em torno de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, que deve ser colocado em uma bureta. Na Aula 4 do livro 2 (parte prática) preparamos uma solução de EDTA numa concentração em torno de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$.

2.2. Escolha do volume da bureta a ser utilizada

A escolha pelo titulante já foi feita e neste momento temos que estimar qual o volume de EDTA deve ser consumido em cada titulação.

Não devemos esquecer que normalmente, estima-se um consumo do titulante em torno da metade da capacidade máxima da bureta.

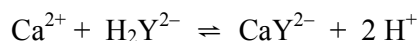
🕒 Escolham a bureta a ser utilizada e qual o volume de titulante a ser medido nesta bureta. Estimem o erro de leitura de uma medida própria desta bureta.

As próximas discussões serão feitas considerando que uma bureta de 25,00 mL será utilizada. Isto significa que o volume do titulante a ser utilizado deve ser em torno de 12,5 mL (a metade da capacidade da bureta).

2.3. Preparando a amostra de calcário

Supondo que a amostra a ser analisada seja um calcário dolomítico, o teor de cálcio presente deve ser de aproximadamente 20% m/m e o de magnésio de aproximadamente 13% m/m.

Para determinarmos a massa de calcário a ser pesada vamos, inicialmente, considerar a titulação apenas do cálcio com EDTA, cuja reação pode ser representada pela seguinte equação química:



Considerando o uso de uma bureta de 25,00 mL para a titulação e de uma solução padrão de EDTA de concentração $0,0100 \text{ mol L}^{-1}$ e, que a reação é 1:1, então, para a determinação do cálcio tem-se que a quantidade de matéria de EDTA necessária para reagir apenas com o cálcio será igual a quantidade de matéria de cálcio:

$$n_{\text{Ca}} = n_{\text{EDTA}}$$

Expressando a quantidade de matéria de cálcio como a razão entre a sua massa, em gramas e sua massa molar, $40,08 \text{ g mol}^{-1}$, e que consumiremos aproximadamente 12,5 mL de solução de EDTA $0,0100 \text{ mol L}^{-1}$, teremos que medir uma quantidade de cálcio correspondente à 0,005 gramas de cálcio:

$$\frac{m_{\text{Ca}} \text{ (g)}}{M_{\text{Ca}} \text{ (g mol}^{-1}\text{)}} = C_{\text{EDTA}} \times V_{\text{EDTA}}$$
$$\frac{m_{\text{Ca}} \text{ (g)}}{40,08 \text{ (g mol}^{-1}\text{)}} = 0,01 \text{ mol L}^{-1} \times 12,5 \times 10^{-3} \text{ L}$$
$$m_{\text{Ca}} = 0,005 \text{ g de Ca}_3$$

Para que essa massa seja obtida, devemos pesar uma quantidade de calcário correspondente a esta massa de cálcio. Para o calcário dolomítico temos aproximadamente 20% m/m de cálcio, portanto, devemos considerar que há 20 gramas de cálcio em 100 gramas de calcário. Assim, necessitamos de uma massa em torno de 0,025 gramas de calcário para que seja medido 0,005 gramas de cálcio:

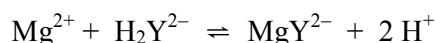
$$\begin{array}{l} 20 \text{ g de Ca}^{2+} \quad \rightarrow \quad 100 \text{ g de calcário} \\ 0,005 \text{ g} \quad \rightarrow \quad x \\ x = 0,025 \text{ g} \end{array}$$

Portanto, devemos pesar uma massa de calcário de aproximadamente 0,025 g para fazermos a determinação do cálcio.

Para a titulação simultânea de cálcio e magnésio, vamos considerar que o máximo de magnésio que teremos em uma amostra de calcário dolomítico é 13 gramas de magnésio em 100 gramas de calcário. Se pesarmos 0,025 deste calcário, o máximo que teremos de magnésio é 0,00325 gramas.

$$\begin{array}{l} 13 \text{ g de Mg}^{2+} \quad \rightarrow \quad 100 \text{ g de calcário} \\ x \quad \rightarrow \quad 0,025 \text{ g} \\ x = 0,00325 \text{ g de Mg}^{2+} \end{array}$$

A reação entre o magnésio e o EDTA também é 1:1,



portanto, a quantidade de matéria de EDTA necessária para reagir apenas com o magnésio é igual à sua quantidade de matéria de magnésio, assim o volume de EDTA será de aproximadamente 13 mL conforme demonstrado a seguir:

$$\frac{m_{\text{Mg}} \text{ (g)}}{M_{\text{Mg}} \text{ (g mol}^{-1}\text{)}} = C_{\text{EDTA}} \times V_{\text{EDTA}}$$

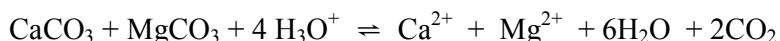
$$\frac{0,00325 \text{ (g)}}{24,31 \text{ (g mol}^{-1}\text{)}} = 0,01 \text{ mol L}^{-1} \times V_{\text{EDTA}} \text{ L}$$

$$V_{\text{EDTA}} = 0,013 \text{ L de EDTA}$$

$$V_{\text{EDTA}} = 13 \text{ mL de EDTA}$$

Desta forma, na determinação simultânea de cálcio e magnésio, o volume de EDTA deve ultrapassar a capacidade máxima da bureta pré-estabelecida de 25,00 mL, pois consumiremos em torno de 12,5 para reagir com o cálcio mais 13 ml para reagir com o magnésio. Assim, devemos usar uma bureta de 50,00 mL ou diminuir a massa de calcário a ser pesada para a determinação simultânea de cálcio e magnésio.

Vale ressaltar que o calcário não é solúvel em água. Para a solubilização da amostra de calcário vamos utilizar uma solução de ácido clorídrico na proporção de 1:1. A solubilização desta amostra envolverá uma reação ácido-base como descrito pela seguinte equação:



Assim, podemos preparar uma solução da amostra de calcário e pipetar alíquotas iguais, contendo aproximadamente 0,025 g da amostra, para ambas as determinações.

Para que esta solução de calcário seja preparada, vamos inicialmente considerar que uma alíquota de 25,00 mL de solução será pipeta para a realização das titulações com EDTA. Então, em 25,00 mL desta alíquota devemos ter aproximadamente 0,025 g de calcário. Se vamos pipetar 25,00 mL desta solução de calcário para realizar 6 titulações (3 para a determinação simultânea da cálcio e magnésio e 3 para a determinação de cálcio), precisaremos de 150 mL desta solução. Devemos reservar um volume para que um ambiente na pipeta seja feito e, também, para poderemos repetir alguma titulação caso seja necessário. Então vamos preparar 250,00 mL desta solução de calcário. A massa de calcário para preparar 250,00 mL de solução será:

$$0,025 \text{ g de calcário} \quad \rightarrow \quad 25,00 \text{ de solução de calcário}$$

$$x \quad \rightarrow \quad 250,00 \text{ mL de solução de calcário}$$

$$x = 0,25 \text{ g de calcário}$$

Essa massa deve ser pesada em balança analítica e transferida para um balão de 250,0 mL para que alíquotas de 25,00 mL sejam pipetadas e tituladas com EDTA.

Outros procedimentos podem então ser propostos. Damos aqui apenas uma sugestão. Alterações nas quantidades propostas também podem ser feitas.

2.4. Escolhendo o indicador

O indicador utilizado para a titulação de cálcio e magnésio em calcário com EDTA é o Negro de eriocromo T (ErioT) que forma um complexo violeta com cálcio e magnésio e tem uma coloração azul quando está na sua forma livre, isto é, quando não está complexado com o cálcio e com o magnésio. Para a titulação de cálcio com EDTA utilizaremos o calcon que forma um complexo violeta com cálcio e tem uma coloração azul-violeta quando está na sua forma livre, isto é, quando não está complexado com o cálcio.

As Figuras 6.1 e 6.2 ilustram as três etapas de uma titulação de cálcio e magnésio em calcário e a titulação de cálcio com uma solução de EDTA, usando o Erio-T e Calcom como indicadores, respectivamente.

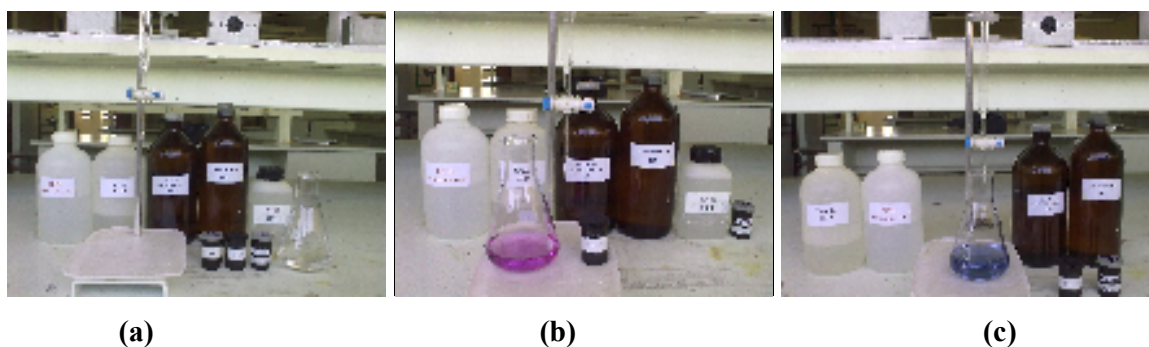


Figura 6.1: Titulação de cálcio e magnésio com EDTA $0,0100 \text{ mol L}^{-1}$, usando o Erio-T como indicador. (a) antes da adição de titulante e indicador, (b) após adição de indicador, mas sem adição de titulante e, (c) no ponto final da titulação.

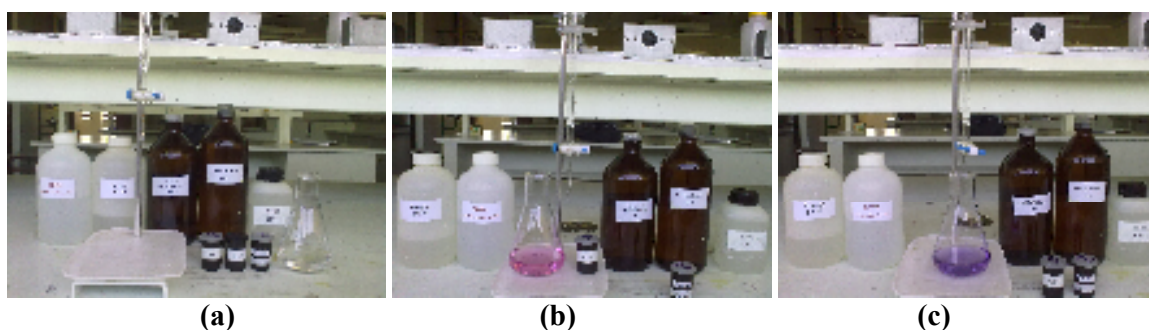


Figura 6.2: Titulação cálcio com EDTA $0,0100 \text{ mol L}^{-1}$, usando o Calcon como indicador. (a) antes da adição de titulante e indicador, (b) após adição de indicador, mas sem adição de titulante e, (c) no ponto final da titulação.

3. Parte Experimental

Antes de se iniciar propriamente a execução dos trabalhos práticos é necessário estabelecer qual o titulante deve ser utilizado, estimar a quantidade de titulante que será gasto na titulação e a quantidade do titulado que será analisado. Também, precisamos decidir quais as vidrarias corretas devem ser utilizadas e, finalmente, propor um procedimento para a determinação quantitativa da dureza da água. Para isto, é desejável que seja feita uma discussão prévia detalhando os aspectos acima apontados e que os cálculos necessários sejam realizados e estejam disponíveis e organizados antes que os trabalhos práticos sejam propriamente iniciados.

3.4. Organizando o trabalho

É desejável que os trabalhos sejam realizados com grupos de no máximo três (3) alunos. Cada grupo receberá pipetas, balão volumétrico, bureta, béqueres, erlenmeyers, provetas, garrafa lavadeira, solução alcoólica de fenolftaleína e solução padrão de hidróxido de sódio.

3.5. Produtos químicos, vidrarias e equipamentos necessários

3.2.1. Por grupo de trabalho

➤ Vidraria e complementos

- ✓ Béquer de 250 mL e 100 mL .
- ✓ Proveta de 50 mL.
- ✓ Pipetas volumétricas de 10,00 mL.
- ✓ Erlenmeyer de 250 mL.
- ✓ Bureta de 25,00 e 50,00 mL
- ✓ Garrafa lavadeira com água destilada.

3.2.1. No laboratório

➤ Produtos Químicos

- ✓ Solução padrão de EDTA 0,0100 mol L⁻¹.
- ✓ Solução sólida de Erio-T 1% m/m.

- ✓ Solução sólida de Calcon 1% m/m.
- ✓ Solução de cloreto de hidroxilamônio 10% m/v.
- ✓ Solução de trietanolamina 50 % v/v.
- ✓ Solução tampão amônia/cloreto de amônio - pH 10.
- ✓ Solução de KOH 20 % m/v.
- ✓ Amostra de calcário, previamente secado a 110 °C por 1 hora.

3.6. Procedimento

3.6.1. Procedimento para solubilização (ou abertura) da amostra de calcário

1. Pese, em balança analítica, cerca de 0,25 g do calcário previamente secado a 110 °C por 1 hora e transfira para um béquer de 250 mL.
2. Adicione cerca de 30 mL de HCl 1:1 e aqueça brandamente até dissolução completa da amostra. Um resíduo branco pode permanecer devido à sílica, que não é solubilizada pelo HCl.
3. Deixe ferver por uns 2 minutos e adicione 30 mL de água destilada.
4. Deixe esfriar a solução.
5. Filtre a solução em funil de vidro utilizando papel de filtro faixa preta e recolha o filtrado em balão volumétrico de 250,0 mL.
6. Lave o béquer e o papel de filtro com pequenas porções de água acidulada, e transfira todo o líquido de lavagem para o balão volumétrico.
7. Complete o balão volumétrico com água desionizada até a sua marca de referência, e homogenize a solução agitando o balão suavemente.
8. Em função da massa pesada, calcule a concentração da solução em g L^{-1} .

3.6.2. Procedimento para determinação de cálcio

1. Pipete, em triplicata, 25,00 mL da solução do balão para erlenmeyer de 250 mL.
2. Adicione em cada erlenmeyer cerca de 2,0 mL de solução de cloreto de hidroxilamônio 10% m/v e deixe em repouso por aproximadamente 5 minutos.
3. Adicione em cada frasco cerca de 5,0 mL de solução de trietanolamina 50% v/v.
4. Adicione cerca de 10,0 mL de solução de KOH 20% m/v.

5. Adicione uma pitada da solução sólida, 1% m/m em cloreto de sódio, de calcon e, agite-os.
6. Titule com a solução padrão de EDTA até coloração azul persistente por 20 segundos.
7. Anote o volume gasto na titulação.
8. Calcule a porcentagem m/m de Ca^{2+} em calcário para cada alíquota titulada e a média das porcentagens m/m obtidas para o cálcio na amostra de calcário analisada. Calcule também, o desvio padrão e o intervalo de confiança (pelo teste de Student) para 95% de confiança. Expresse o seu resultado em termos da média da concentração, desvio padrão e o intervalo de confiança obtido.

3.6.3. Procedimento para determinação simultânea de cálcio e de magnésio

1. Pipete, em triplicata, 25,00 mL da solução do balão para erlenmeyer de 250 mL.
2. Adicione em cada erlenmeyer cerca de 2,0 mL de solução de cloreto de hidroxilamônio 10% m/v e deixe em repouso por aproximadamente 5 minutos.
3. Adicione em cada frasco cerca de 5,0 mL de solução de trietanolamina 50% v/v.
4. Adicione em cada frasco cerca de 20,0 mL de solução tampão pH 10.
5. Adicione uma pitada da solução sólida de ErioT em cada frasco e, agite-os.
6. Titule com a solução padrão de EDTA até o aparecimento da coloração azul.
7. Anote o volume gasto na titulação.
8. Calcule a porcentagem m/m de Mg^{2+} em calcário para cada alíquota titulada e a média das porcentagens m/m obtidas para o magnésio na amostra de calcário analisada. Lembre-se que a quantidade de magnésio será obtida pela diferença entre os volumes de EDTA gasto nesta titulação e na titulação anterior. Calcule também, o desvio padrão e o intervalo de confiança (pelo teste de Student) para 95% de confiança. Expresse o seu resultado em termos da média da concentração, desvio padrão e o intervalo de confiança obtido.
9. Expresse também o resultado em % m/m de carbonato de cálcio e carbonato de magnésio.

Aula 7

Preparo e Padronização de Soluções de Nitrato de Prata e de Tiocianato de Potássio

Meta

Preparo e padronização das soluções aquosas de nitrato de prata, AgNO_3 , e tiocianato de potássio, KSCN .

Objetivos

Ao final desta aula, o aluno deverá ser capaz de:

- ✓ Fazer cálculos prévios de quantidades de substâncias necessárias para o preparo de soluções de nitrato de prata e tiocianato de potássio com concentrações pré-estabelecidas.
- ✓ Escolher os titulantes adequados e suas respectivas concentrações, para padronizar uma solução aquosa de nitrato de prata e uma solução aquosa de tiocianato de potássio.
- ✓ Fazer cálculos prévios das quantidades necessárias de titulantes e de titulados para as padronizações de nitrato de prata e de tiocianato de potássio.
- ✓ Escolher adequadamente as vidrarias volumétricas a serem utilizadas.
- ✓ Escolher os métodos para essas determinações.
- ✓ Expressar corretamente as concentrações de nitrato de prata e de tiocianato de potássio levando em conta o tratamento estatístico adequado.

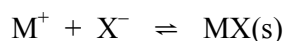
1. Introdução

A volumetria de precipitação se baseia em reações com formação de compostos pouco solúveis. As titulações de precipitação estão entre os métodos mais antigos empregados na química analítica, mas são muito limitadas porque muitas reações de precipitação não obedecem a alguns requisitos básicos para o sucesso de uma titulação, como ter uma estequiometria bem definida, uma velocidade da reação rápida e uma nítida visualização do ponto final da titulação. Desses quesitos, a estequiometria, há a possibilidade de se ter uma coprecipitação do analito ou do titulante, ocorrência que implica, muito freqüentemente, à reações não estequiométricas. A velocidade de formação de alguns precipitados, particularmente na titulação de soluções diluídas, comumente é muito baixa. À

medida que se aproxima do ponto de equivalência e o titulante é adicionado lentamente, não existe um alto grau de supersaturação e a velocidade da precipitação pode se tornar muito pequena. Por vezes, é possível acelerar a reação mediante adição de etanol ou acetona à solução. Em um número reduzido de casos, é possível conduzir a titulação sob observação visível até o ponto em que a formação de precipitado deixa de ocorrer, mas comumente, adota-se o uso de indicadores.

Na volumetria de precipitação, muitos métodos empregam indicadores mais ou menos específicos, isto é, apropriados para uma dada reação de precipitação. Há, entretanto, uma classe especial de indicadores - os indicadores de adsorção.

Na volumetria de precipitação os fatores que decidem a variação das concentrações dos íons em torno do ponto de equivalência são o produto de solubilidade do precipitado e as concentrações dos reagentes,



cujo produto de solubilidade é dado pela seguinte expressão:

$$K_{ps} = [M^+][X^-]$$

$$pK_{ps} = pM + pX$$

As curvas de titulação para a volumetria de precipitação são construídas de forma análoga às da titulação ácido-base. Os dados necessários para a construção da curva são obtidos a partir da concentração dos reagentes e da constante do produto de solubilidade do sal formado. As curvas de titulação baseiam-se no uso do $pM = -\log [M^{n+}]$ como variável crítica.

O método volumétrico de precipitação mais importante é a argentimetria, cujo campo de aplicação é relativamente amplo. A argentimetria se baseia na formação de sais pouco solúveis do íon Ag^+ com os íons haletos (cloreto, brometo e iodeto), cianeto, CN^- e tiocianato, SCN^- .

2. Argentimetria

As titulações argentimétricas podem ser diretas, quando fazem uso de solução padrão de nitrato de prata e indiretas, quando utiliza-se, além de solução padrão de nitrato de prata, uma solução padrão de tiocianato de potássio ou de amônio. Vamos examinar esses dois casos em detalhes.

Ao longo da história da ciência as pessoas que fazem descobertas importantes são freqüentemente homenageadas tendo os seus nomes ligados às suas descobertas. Os métodos argentimétricos recebem o nome dos cientistas responsáveis pelo seu desenvolvimento. Em seguida, são apresentados os métodos cujos campos de aplicação são extensos.

2.1 Método de Mohr

O método de Mohr foi desenvolvido para a determinação de íons cloreto e brometo usando como titulante uma solução padrão de nitrato de prata e como indicador uma solução de cromato de potássio. Deve-se ressaltar que usamos o método de Mohr para padronizar o nitrato de prata, tendo como padrão primário o cloreto de sódio.

As equações das reações dessa titulação podem ser representadas por:

Reação de titulação: $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AgCl (s)}$ precipitado branco

Reação do indicador: $2\text{Ag}^+ + \text{CrO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s})$ precipitado vermelho

Como visto em Fundamentos de Química Analítica, quando a solubilidade de um dado composto é menor em comparação a outro composto, o composto de solubilidade menor precipita primeiro. Calculando as solubilidades do AgCl e do Ag₂CrO₄, pelos seus produtos de solubilidade encontramos: AgCl (K_{ps} = 1,75×10⁻¹⁰, solubilidade igual à 1,3×10⁻⁵ mol L⁻¹) e Ag₂CrO₄ (K_{ps} = 1,1×10⁻¹², solubilidade igual à 6,5×10⁻⁵ mol L⁻¹). Observamos que a solubilidade molar do cromato de prata é 5 vezes maior do que a do cloreto de prata, logo, o cloreto de prata precipitará primeiro. Imediatamente, após a precipitação do AgCl inicia-se a precipitação do cromato de prata, sinalizado, portanto, com a formação de um precipitado vermelho.

Conhecendo a concentração dos íons prata no ponto de equivalência, a concentração dos íons cromato necessária para se iniciar a precipitação do cromato de prata pode ser calculada. Esses cálculos devem ser realizados na parte teórica dessa disciplina. Vale ressaltar que, normalmente, no método de Mohr, usa-se nas titulações uma concentração de cromato entre 0,005 a 0,01 mol L⁻¹.

O método de Mohr tem uma limitação intrínseca que é a necessidade do controle cuidadoso do pH da solução, que deve ficar entre 6,5 e 10,5. Em soluções ácidas, isto é quando pH é inferior a 6,5, o cromato de prata torna-se excessivamente solúvel, devido à reação



Podemos notar que, com a formação do íon dicromato Cr₂O₇²⁻, teremos como produto da reação com a prata o dicromato de prata que não é o precipitado esperado. O dicromato de prata, Ag₂Cr₂O₇, é consideravelmente mais solúvel do que o cromato de prata, o que aumenta o erro do indicador, isto é, precisaremos de mais Ag⁺ para precipitar o Ag₂Cr₂O₇. Por outro lado, quando o pH é superior a 10,5, os íons prata podem reagir com os íons hidróxidos, OH⁻, ao invés do íon cloreto, formando o hidróxido de prata ou o óxido de prata, ambos compostos são insolúveis em

água. Logo, a reação principal dos íons Ag^+ com CrO_4^{2-} não é completa, pois a quantidade de prata diminui com a reação paralela que ocorreu entre a prata e os íons hidróxidos.



Outro cuidado que se deve ter com o método de Mohr são as interferências proporcionadas pelos cátions dos metais de transição. Esses metais de transição formam hidróxidos insolúveis ou sais básicos em meio neutro ou em soluções alcalinas, que tendem a coprecipitar os íons cloreto e brometo. Além disso, alguns hidróxidos, como sabemos, são bastante coloridos, como o $\text{Fe}(\text{OH})_3$, e mascaram a cor do indicador. Os íons chumbo e bário não devem estar presentes por formarem cromatos pouco solúveis.

Como devemos trabalhar entre pH 6,5 a 10, é bom lembrar que ânions como fosfato, arseniato, carbonato e oxalato interferem por formarem sais pouco solúveis com a prata em soluções neutras ou alcalinas. Se essas espécies estiverem presentes em quantidades apreciáveis, inicialmente elas devem ser separadas da amostra ou deve ser usado algum outro método alternativo.

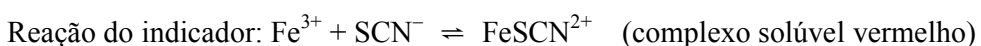
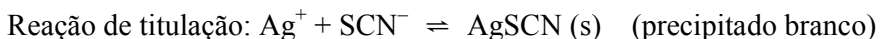
2.2 Método de Volhard

O método de Volhard é usado para a determinação direta ou indireta de íons que precipitam com a prata, em meio ácido, com uma solução padrão de tiocianato e o íon ferro (III), Fe^{3+} como indicador. Os íons Fe^{3+} produzem uma coloração vermelha na solução com o primeiro excesso de tiocianato.

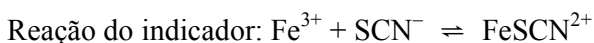
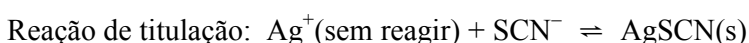
O íon Fe^{3+} é um indicador extremamente sensível para o íon SCN^- . Na prática usamos soluções de íons Fe^{3+} em concentrações entre 0,005 a 1,5 mol L^{-1} . Concentrações maiores que 2,0 mol L^{-1} devem ser evitadas porque os íons Fe^{3+} dão à solução uma coloração amarelada, que mascara a mudança de cor do indicador.

A principal vantagem do método de Volhard é que a titulação é realizada em meio ácido para evitar a hidrólise do íon Fe^{3+} . Logo, os íons que interferem em pH mais elevados, podem estar presentes na solução, como os fosfatos, os carbonatos, mas eles estarão protonados em meio ácido, portanto, deixam de ser interferentes na determinação de haletos por exemplo.

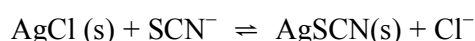
Usamos a titulação direta para a padronização da solução de nitrato de prata com uma solução padrão de tiocianato de potássio ou determinação de íons Ag^+ e SCN^- em meio ácido.



Já a titulação indireta é usada na determinação de cloreto, brometo e iodeto. Nessa titulação, um excesso de solução padrão de nitrato de prata é adicionado ao titulado e a quantidade que não reagiu com os íons Cl^- , Br^- e I^- é contra-titulada com solução padrão de tiocianato.



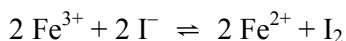
O método de Volhard indireto é usado para determinar Cl^- em meio ácido, onde um excesso de íons Ag^+ é adicionado e, inicialmente, estes íons reagem com a Ag^+ presentes em excesso é o titulado com SCN^- , usando o Fe^{3+} como indicador. Porém um problema ocorre nessa determinação, pois o cloreto de prata é mais solúvel do que o tiocianato de prata, como já vimos. O cloreto de prata formado pode ter sua solubilidade reduzida quando o excesso de íons Ag^+ é titulado com uma solução de SCN^- , ocasionando a seguinte reação indesejada,



Assim mais tiocianato terá que ser adicionado na titulação de excesso de Ag^+ com SCN^- , levando a um erro muito grande na determinação. Podemos evitar esse problema de duas maneiras:

- 1- Removendo o AgCl mediante filtração. Essa técnica é eficiente, mas bastante demorada.
- 2- Adicionando uma pequena porção de nitrobenzeno antes de efetuar a titulação com o tiocianato, a fim de revestir as partículas do precipitado e, assim, evitar a ação dissolvente do tiocianato sobre o cloreto de prata.

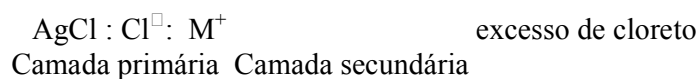
Na determinação indireta dos íons Br^- e I^- pelo método de Volhard não há necessidade de se isolar os haletos de prata, pois tanto o AgBr como o AgI são menos solúveis do que o AgSCN . É bom ressaltar que na determinação do iodeto, o íon Fe^{3+} só deve ser adicionado após a precipitação do AgI para evitar a oxidação do íon iodeto pelo Fe^{3+} . O íon Fe^{3+} não tem ação sobre o iodeto de prata.



2.3 Método de Fajans – Uso de indicadores de adsorção

O método de Fajans utiliza indicadores de adsorção para sinalizar o ponto final da titulação. O que são os indicadores de adsorção? São corantes orgânicos, ácidos ou bases fracas (aniônicos ou catiônicos, respectivamente), que acusam o ponto final através de uma mudança de coloração sobre o precipitado. A mudança de coloração se deve à adsorção ou à dessorção do corante como

conseqüência de uma modificação da dupla camada elétrica em torno das partículas do precipitado na passagem do ponto de equivalência; assim, o aparecimento ou o desaparecimento de uma coloração sobre o precipitado servem para sinalizar o ponto final. Na aplicação desses indicadores à argentimetria é preciso considerar que a sensibilidade do haleto de prata à luz é aumentada pelos corantes. Em vista disso, a titulação deve ser efetuada rapidamente e sob a luz difusa. Vamos exemplificar esse ponto, considerando-se a titulação direta de íons cloreto com solução padrão de nitrato de prata. Antes do ponto de equivalência, apesar da formação do precipitado de AgCl, temos um excesso de Cl^- , partículas coloidais de AgCl são carregadas negativamente devido à adsorção dos íons Cl^- existentes na solução.



Os íons Cl^- adsorvidos formam uma camada primária, tornando as partículas coloidais negativamente carregadas. Essas partículas atraem os íons positivos da solução para formar uma segunda camada, mais fracamente ligada. Imediatamente após o ponto de equivalência, o excesso de íons Ag^+ desloca os íons Cl^- da camada primária e as partículas se tornam positivamente carregadas.



Os ânions da solução são atraídos para formar a camada secundária.

Alguns indicadores de adsorção estão listados na Tabela 1.

Indicador	Íon titulado	Titulante	Condições
Diclorofluoresceína	Cl^-	Ag^+	pH 4
Fluoresceína	Cl^-	Ag^+	pH 7-8
Eosina	Br^- , I^- , SCN^-	Ag^+	pH 2
Torin	SO_4^{2-}	Ba^{2+}	pH 1,5-3,5
Verde de bromocresol	SCN^-	Ag^+	pH 4-5
Violeta de metila	Ag^+	Cl^-	solução ácida
Rodamina 6 G	Ag^+	Br^-	HNO_3 até 0,3 mol/L
Ortrocromo T	Pb^{2+}	CrO_4^{2-}	solução neutra 0,02 mol/L
Azul de bromofenol	Hg_2^{2+}	Cl^-	solução 0,1 mol/L

3. Parte Experimental

Nesta aula será preparada uma solução 0,1 mol L^{-1} do sal nitrato de prata, AgNO_3 , e na seqüência, essa solução será padronizada utilizando uma solução de cloreto de sódio, como padrão primário. Iremos também padronizar uma solução de tiocianato de potássio ou de amônio que será

padronizada, utilizando como padrão secundário a solução de nitrato de prata recém preparada e padronizada.

3.1 Organizando o trabalho

É desejável que os trabalhos sejam realizados com grupos de no máximo quatro (4) alunos. Cada grupo receberá o material necessário, produtos químicos, solventes, vidrarias, para o preparo de soluções de nitrato de prata e tiocianato de potássio ou amônio nas concentrações requeridas e para a padronização dessas soluções com cloreto de sódio e nitrato de sódio, respectivamente.

3.2 Produtos químicos, vidrarias e equipamentos necessários

3.2.1 Por grupo de trabalho

➤ Vidraria

- ✓ Béquer de 250 mL e 50 mL
- ✓ Balões volumétricos de 250,0 mL e 1000,0 mL
- ✓ Pipeta volumétrica de 10,00 mL
- ✓ Bureta de 25,00 mL

3.2.2 No laboratório

➤ Produtos Químicos

- ✓ Solução aquosa de nitrato de prata, AgNO_3 , c.a $\sim 0,1 \text{ mol L}^{-1}$
- ✓ Solução aquosa de cromato de potássio 5 %
- ✓ Solução aquosa de tiocianato de potássio, KSCN , c.a $\sim 0,1 \text{ mol L}^{-1}$
- ✓ Solução de íons Fe^{3+} $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ ou solução saturada de alúmen férrico
- ✓ Cloreto de sódio, NaCl

➤ Equipamentos

- ✓ Balança analítica.
- ✓ Balança semi-analítica.

3.3 Procedimento experimental

A seqüência de procedimentos práticos abaixo deve ser seguida para a preparação e padronização de soluções de nitrato de prata (A e B) e tiocianato de potássio ou amônia (C e B).

Antes de se iniciar propriamente a execução dos trabalhos práticos é necessário fazer os cálculos das quantidades de nitrato de prata e tiocianato de potássio ou de amônio necessários para o preparo destas soluções $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Em seguida deve-se estimar a quantidade de titulante, para ambas as soluções, que será consumida na titulação realizada para padronização destes sais e estabelecer a quantidade do titulado, nitrato de prata, e tiocianato de potássio ou de amônio que será titulado. Também precisamos decidir quais as vidrarias corretas que devem ser utilizadas e, finalmente, propor um procedimento para o preparo e a padronização da solução de nitrato de prata tiocianato de potássio ou de amônio. Para isto, é desejável que seja feita uma discussão prévia detalhando os aspectos acima apontados e que os cálculos necessários sejam realizados e estejam disponíveis e organizados antes que os trabalhos práticos sejam propriamente iniciados.

A) Preparo de uma solução de nitrato de prata c.a. $0,1 \text{ mol L}^{-1}$

O nitrato de prata, AgNO_3 , tanto o sólido como a sua solução aquosa devem ser cuidadosamente protegidos da ação da luz solar direta e do contato com poeira e matéria orgânica. Por quê? No primeiro caso, temos a fotodecomposição, que é a redução de substâncias a elementos mais simples através da absorção de luz visível ou ultravioleta e no segundo caso, temos a redução química. Ambos levam à formação da prata metálica. Um outro fator importante na decomposição da prata é a umidade superficial do reagente, que pode ser eliminada mediante aquecimento em estufa à $110 \text{ }^\circ\text{C}$. É possível que esse aquecimento leve ao aparecimento de uma leve coloração nos cristais, mas podemos afirmar que a extensão da decomposição é, via de regra, desprezível. Quando dessecamos o nitrato de prata, este se torna não higroscópico. A massa molar desse sal é de $169,87 \text{ g mol}^{-1}$. A grande desvantagem desse reagente é o seu elevado valor.

É bom saber que o nitrato de prata pode ser obtido como padrão primário e as suas soluções podem ser preparadas a partir da pesagem direta, porém não se pode esquecer que, para mantê-lo como um padrão primário, o sólido e a solução devem ficar protegidos.

a.1. Planejamento para o preparo de 1 L de solução de nitrato de prata c.a. $0,1 \text{ mol L}^{-1}$

a.1.1. Cálculo da massa do soluto

☎ Calcule a massa de AgNO_3 necessária para o preparo de 1 L de uma solução com uma concentração c.a. $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Sabemos que a concentração de uma solução (expressa em mol L^{-1}) é definida como a quantidade de matéria do soluto contida em 1 litro da solução.

$$C(\text{mol L}^{-1}) = \frac{n(\text{mol})}{V(\text{L})}$$

Logo, podemos expressar por

$$C(\text{mol L}^{-1}) = \frac{m(\text{g})}{M(\text{g mol}^{-1}) \times V(\text{L})}$$

Para uma concentração de uma solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de nitrato de prata, cuja massa molar $M = 169,87 \text{ g mol}^{-1}$ em 1 litro de água, temos

$$0,1 \text{ mol L}^{-1} = \frac{m(\text{g})}{(169,87 \text{ g mol}^{-1}) \times (1,0 \text{ L})}$$

$$m = 17 \text{ g}$$

portanto, precisamos pesar cerca de 17 gramas de nitrato de prata.

a.2. Preparo da solução de AgNO_3

Como o AgNO_3 utilizado não é um padrão primário, não é necessário nenhum rigor no preparo dessa solução. Assim, a solução pode (e deve) ser preparada pesando uma massa bem próxima à massa calculada e usando um béquer ou qualquer outro recipiente com capacidade para 1,0 L para se completar o volume da solução.

a.3. Procedimento

1. Pese a massa de nitrato de prata necessária para se preparar 1,0 L da solução c.a. $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.
2. Transfira essa massa para um béquer e complete o volume para 1,0 L com água destilada.
3. Agite a solução para homogeneizá-la.
4. Transfira a solução para um frasco âmbar.
5. Rotule o frasco, indicando o nome da solução, neste caso um sal, e a concentração da solução acondicionada. Inclua a data do preparo da solução.


B) Padronização de uma solução de AgNO_3 c.a. $0,1 \text{ mol L}^{-1}$

b.1 Preparo do padrão primário

A padronização de uma solução de AgNO_3 , isto é, a determinação exata da concentração de uma solução de AgNO_3 , requer o uso de um padrão primário. Normalmente utiliza-se o cloreto de sódio como padrão primário para soluções de nitrato de prata. O cloreto de sódio é encontrado

como padrão primário com valor argentimétrico de 99,95 a 100,5 % após dessecação a 110 °C. Sua massa molar é 58,44 g mol⁻¹.

Sabemos que a solução do padrão primário deve ser sempre preparada com uma concentração próxima à da solução a ser titulada. Uma alíquota dessa solução deve ser pipetada para ser titulada com a solução de AgNO₃ c.a. 0,1 mol L⁻¹ em estudo. Essa solução padrão de cloreto de sódio 0,1 mol L⁻¹ deve ser preparada com todo rigor possível, utilizando vidrarias volumétricas e balanças de grande precisão e exatidão nas medidas. Precisamos calcular a massa de cloreto de sódio necessária para o preparo de uma solução 0,1 mol L⁻¹. Vamos preparar 250,00 mL dessa solução.

 Com os dados acima, calcule a massa de cloreto de sódio necessária para preparar 250 mL de uma solução 0,1 mol L⁻¹ deste sal.

Para uma concentração de uma solução 0,1 mol L⁻¹ de cloreto de sódio, cuja massa molar $M = 58,44 \text{ g mol}^{-1}$ em 250 mL de água, temos

$$0,1 \text{ mol L}^{-1} = \frac{m \text{ (g)}}{(58,44 \text{ g mol}^{-1}) \times (0,25 \text{ L})}$$
$$m = 1,4610 \text{ g}$$

portanto, precisamos pesar exatamente cerca de 1,4610 gramas.

b.2. Procedimento para o preparo do padrão primário

1. Pese, em balança analítica, uma massa de cloreto de sódio bem próxima da obtida nos cálculos efetuados no item acima.
2. Transfira a massa do cloreto de sódio pesada para um béquer de 250 mL. Adicione ao sólido uma quantidade de água destilada suficiente para dissolvê-lo inteiramente.
3. Transfira, quantitativamente, por meio de um funil de vidro, o conteúdo do béquer para um balão volumétrico de 250,0 mL.
4. Lave o béquer e o funil com pequenas quantidades de água destilada e transfira todo o líquido de lavagem para o balão volumétrico.
5. Complete o balão volumétrico com água destilada até sua marca de referência e homogenize a solução agitando o balão suavemente.
6. Transfira a solução obtida para um frasco âmbar.
7. Recalcule a concentração de acordo com a massa pesada.

8. Rotule o frasco, indicando o nome do sal e a concentração da solução acondicionada. Observe as regras de algarismos significativos para expressar esta concentração. Inclua a data do preparo da solução.

b.3. Planejamento para a padronização de uma solução de AgNO_3 c.a. $0,1 \text{ mol L}^{-1}$

b.3.1. Escolhendo o Método e o Indicador a serem utilizados

Para a padronização de uma solução de nitrato de prata c.a. $\sim 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ utilizaremos o Método de Mohr.

O titulado será o padrão primário cloreto de sódio e o indicador utilizado será o cromato de potássio.

b.3.2. Escolha da bureta a ser utilizada

Para prosseguirmos neste planejamento para a titulação, devemos sempre responder à pergunta:

- Qual deve ser a capacidade da bureta utilizada? Bureta de 10,00 mL, 25,00 mL ou 50,00 mL?

Essa pergunta deve ser respondida tendo em mente a disponibilidade dessas vidrarias no laboratório, assim como o gerenciamento da quantidade do reagente que será consumido.

Outra pergunta a ser respondida:

- Para cada opção escolhida entre as alternativas acima indicadas, qual deve ser o volume de titulante a ser gasto para que a reação entre titulante e titulado se processe completamente?

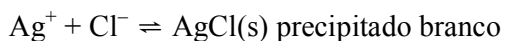
Reveja os capítulos anteriores para justificar a sua opção.

🕒 Escolha a bureta a ser utilizada e qual o volume de titulante a ser medido nesta bureta. Estime o erro de leitura de uma medida própria desta bureta.

As próximas discussões serão feitas considerando que uma bureta de 25,00 mL será utilizada. Isto significa que o volume do titulante a ser utilizado deve ser em torno de 12,5 mL (a metade da capacidade da bureta).

b.3.3 Previsão do volume de cloreto de sódio necessário para reagir com aproximadamente 12,5 mL de AgNO_3 c.a. $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (1º Procedimento)

Na reação de titulação, o volume da solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de cloreto de sódio a ser medido é calculado em função da vidraria a ser usada na padronização. A solução de cloreto de sódio deve ser colocada em um erlenmeyer. Como já sabemos, considera-se que o volume a ser gasto do titulado (AgNO_3) deve corresponder à metade da capacidade total da bureta escolhida.



Assim, para uma bureta de 25,00 mL considera-se um gasto de, aproximadamente, 12,5 mL de AgNO_3 nessa titulação. Como a reação desse processo de titulação respeita uma estequiometria de 1:1, no ponto de equivalência temos que a quantidade de matéria gasta do cloreto de sódio é igual à quantidade de matéria de AgNO_3 presente na solução. Sabendo que

$$C_{\text{NaCl}} (\text{mol L}^{-1}) \times V_{\text{NaCl}} (\text{mL}) = C_{\text{AgNO}_3} (\text{mol L}^{-1}) \times V_{\text{AgNO}_3} (\text{mL})$$

podemos estimar,

$$0,1 \text{ mol L}^{-1} \times V_{\text{NaCl}} (\text{mL}) \approx 0,1 \text{ mol L}^{-1} \times 12,5 \text{ mL}$$

ou

$$V_{\text{NaCl}} \approx 12,5 \text{ mL}$$

Portanto, para uma padronização bem sucedida, deve-se medir exatamente 12,50 mL de solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de cloreto de sódio. Essa medida exata só pode ser feita se utilizarmos uma bureta. No trabalho prático, temos que conhecer qual a vidraria volumétrica está disponível no laboratório para realizar corretamente a tarefa.

b.3.4 Previsão da massa de cloreto de sódio necessário para reagir com aproximadamente 12,5 mL de AgNO_3 c.a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (2º Procedimento)

Uma alternativa mais viável que envolverá um número menor de etapas do operador é simplesmente pesar uma massa adequada do padrão primário, ao invés de usar a sua solução, como descrito no item 4.4.3.2. Uma massa de cloreto de sódio, necessária para reagir com aproximadamente 12,5 mL de AgNO_3 c.a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ deve ser calculada. Neste caso, essa massa pesada de cloreto de sódio deve ser colocada em um erlenmeyer.

Vamos aqui também considerar que o volume a ser gasto do titulado (AgNO_3) deve corresponder à metade da capacidade total da bureta escolhida. Assim, para uma bureta de 25,00 mL considera-se um gasto de, aproximadamente, 12,5 mL de AgNO_3 nesta titulação. Como a reação do processo de titulação em uma estequiometria de 1:1, no ponto de equivalência temos que a quantidade de matéria gasta do cloreto de sódio é igual à quantidade de matéria de AgNO_3 presente nessa solução. Podemos estimar,

$$\frac{m_{\text{NaCl}}}{M_{\text{NaCl}}} = C_{\text{AgNO}_3} (\text{mol L}^{-1}) \times V_{\text{AgNO}_3} (\text{mL})$$

$$\frac{m_{\text{NaCl}}}{58,44} = 0,1(\text{mol L}^{-1}) \times 12,5(\text{mL})$$

$$m_{\text{NaCl}} \approx 0,0731 \text{ g.}$$

Portanto, deve-se pesar cerca de 0,07 g de cloreto de sódio.

b.4. Procedimentos a serem utilizados na padronização da solução de AgNO_3

1. Pipete ou meça em uma bureta exatamente, em triplicata, 12,50 mL de uma solução 0,1 mol L⁻¹ de cloreto de sódio (1º procedimento) ou pese em triplicata, cerca de 0,07 g, não se esquecendo de anotar a massa pesada (2º procedimento). Esta é a quantidade necessária para que esse sal reaja completamente com um equivalente volume de uma solução 0,1 mol L⁻¹ de AgNO_3 que corresponde a, aproximadamente, metade da capacidade da bureta a ser utilizada.
2. Transfira quantitativamente a solução de cloreto de sódio (1º procedimento) ou a massa de cloreto de sódio (2º procedimento), para um erlenmeyer de 250 mL. Adicione cerca de 100 mL de água destilada e agite. Adicione 2 ou 3 gotas de solução cromato de potássio 5 % no erlenmeyer.
3. Titule a solução de cloreto de sódio (1º procedimento) ou a massa desse sal (2º procedimento) com a solução de AgNO_3 c.a. 0,1 mol L⁻¹ a ser padronizada até o aparecimento de um precipitado vermelho tijolo.
4. Calcule a média das concentrações encontradas e o desvio padrão da média. Anote a concentração no rótulo do frasco onde a solução ficará acondicionada. Observe o desvio padrão da média para expressar esta concentração. Inclua a data da padronização no rótulo.

C) Preparo de uma solução de tiocianato de potássio c.a. 0,1 mol L⁻¹

O tiocianato de potássio, KSCN , é um sal que, mesmo após aquecido a 150 °C durante uma hora retém alguns centésimos percentuais de água. Os últimos traços de água podem ser eliminados mediante fusão a 190-200 °C, durante 5 minutos e, então, o sal não mais absorve água, se conservado sob umidade relativa de 50 %. Este sal é estável quando conservado sob cloreto de cálcio.

c.1. Planejamento para o preparo de 250 mL de solução de tiocianato do potássio c.a. 0,1 mol L⁻¹

c.1.1. Cálculo da massa do soluto

🕒 Com os dados acima, calcule a massa de tiocianato de potássio necessária para preparar 250,0 mL de uma solução 0,1 mol L⁻¹ deste sal.

Utilizando a relação,

$$C(\text{mol L}^{-1}) = \frac{m(\text{g})}{M(\text{g mol}^{-1}) \times V(\text{L})}$$

Podemos calcular a massa de tiocianato de potássio, cuja massa molar $M = 97,18 \text{ g mol}^{-1}$,

$$0,1 \text{ mol L}^{-1} = \frac{m(\text{g})}{(97,18 \text{ g mol}^{-1}) \times (0,25 \text{ L})}$$
$$m(\text{g}) = 2,4 \text{ g}$$

para preparar o volume de 250 mL de solução com uma concentração de 0,1 mol L⁻¹.

c.2. Preparo da solução de KSCN

Sabemos que a solução do sal a ser titulado deve ser sempre preparada com uma concentração próxima à da solução padrão. Uma alíquota dessa solução deve ser pipetada para ser titulada com a solução de AgNO₃ c.a. 0,1 mol L⁻¹ padronizada. Uma solução de tiocianato de potássio c.a. ~ 0,1 mol L⁻¹ deve ser preparada. Não há necessidade de utilizar vidrarias volumétricas e balanças de grande precisão e exatidão nas medidas, pois essa solução será padronizada. Precisamos calcular a massa de tiocianato de potássio necessária para o preparo de uma solução 0,1 mol L⁻¹. Vamos preparar 250,0 mL dessa solução.

c.3. Procedimento

1. Pese, em balança semi-analítica, uma massa de tiocianato de potássio obtido nos cálculos efetuados no item acima.
2. Transfira a massa do tiocianato de potássio pesada para um béquer de 250 mL. Adicione ao sólido uma quantidade de água destilada suficiente para dissolvê-lo inteiramente.
3. Transfira a solução obtida para um frasco âmbar. Homogeneizar.
4. Rotule o frasco, indicando o nome do sal e a concentração da solução acondicionada. Inclua a data do preparo da solução.

D) Padronização de uma solução de KSCN c.a. 0,1 mol L⁻¹

Normalmente, as soluções de tiocianato de potássio são padronizadas com nitrato de prata. As soluções são indefinidamente estáveis. A massa molar desse reagente é 97,18 g mol⁻¹. O reagente, quando convenientemente tratado, pode servir para a preparação direta de soluções padrão.

d.1 Preparo do padrão primário

Esta etapa já foi executada, pois vamos utilizar como padrão primário a solução de nitrato de prata recém preparada e padronizada.

d.2. Planejamento para a padronização de uma solução de AgNO₃ c.a. 0,1 mol L⁻¹

d.2.1. Escolhendo o Método e o Indicador a serem utilizados

Para a padronização de uma solução de tiocianato de potássio c.a. ~0,1 mol L⁻¹ utilizaremos o Método de Volhard.

d.2.2. Previsão do volume de tiocianato de potássio necessário para reagir com aproximadamente 12,5 mL de AgNO₃ c.a. 0,1 mol L⁻¹

Na reação de titulação, o volume da solução 0,1 mol L⁻¹ de tiocianato de potássio a ser medido é calculado em função da vidraria a ser usada na padronização. A solução de tiocianato de potássio deve ser colocada em uma bureta. Como já sabemos, considera-se que o volume a ser gasto do reagente (KSCN) deve corresponder à metade da capacidade total da bureta escolhida.



Assim, para uma bureta de 25,00 mL considera-se um gasto de, aproximadamente, 12,5 mL de KSCN nessa titulação. Como a reação desse processo de titulação respeita uma estequiometria de 1:1, no ponto de equivalência temos que a quantidade de matéria gasta do tiocianato de potássio é igual à quantidade de matéria de AgNO₃ presente na solução.

Sabendo que

$$C_{\text{KSCN}} (\text{mol L}^{-1}) \times V_{\text{KSCN}} (\text{mL}) = C_{\text{AgNO}_3} (\text{mol L}^{-1}) \times V_{\text{AgNO}_3} (\text{mL}),$$

podemos estimar,

$$0,1 \text{ mol L}^{-1} \times V_{\text{KSCN}} (\text{mL}) \approx 0,1 \text{ mol L}^{-1} \times 12,5 \text{ mL}$$

ou

$$V_{\text{KSCN}} \approx 12,5 \text{ mL.}$$

Portanto, para uma padronização bem sucedida, deve-se medir exatamente 12,50 mL de solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de nitrato de prata padronizada. Essa medida exata só pode ser feita se utilizarmos uma bureta. No trabalho prático, temos que conhecer qual a vidraria volumétrica está disponível no laboratório para realizar corretamente a tarefa.

d.3. Procedimento para o padronização da solução de KSCN

1. Pipete ou meça em uma bureta exatamente, em triplicata, 12,50 mL de uma solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de nitrato de prata. Esta é a quantidade necessária para este sal reagir completamente com uma quantidade equivalente em volume de uma solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de KSCN e correspondente a, aproximadamente, metade da capacidade da bureta a ser utilizada.
2. Transfira quantitativamente a solução de nitrato de prata para um erlenmeyer de 250 mL, adicione cerca de 50 mL de água destilada e agite. Adicione 2,0 mL do indicador, solução saturada de alúmen férrico ou 1,0 mL de solução $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ em Fe^{3+} .
3. Adicione 1,0 mL de solução de HNO_3 1:3 para o meio ficar ácido e agite.
4. Titule a solução de nitrato de prata com a solução de KSCN c.a. $\sim 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a ser padronizada até o aparecimento de uma cor vermelha persistente por 1 minuto, após agitação vigorosa.
5. Calcule a média das concentrações encontradas e o desvio padrão da média. Anote a concentração no rótulo do frasco onde a solução ficará acondicionada. Observe o desvio padrão da média para expressar esta concentração. Inclua a data da padronização no rótulo.

4. Autoavaliação

- 1- Uma solução de nitrato de prata foi preparada dissolvendo-se 4,675 g do sal e diluindo-se para um litro. Esta solução será padronizada por uma solução padrão de cloreto de sódio. Calcule a concentração da solução em mol L^{-1} .
- 2- 24,10 mL de solução de tiocianato de potássio foram padronizados por titulação com 25,00 mL de solução $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ de nitrato de prata padronizada. Calcular a concentração da solução em mol L^{-1} .

Aula 8

Determinação de cloreto de sódio em soro fisiológico pelo Método de Mohr

Meta

Determinar a concentração de cloreto de sódio em uma amostra de soro fisiológico comercial.

Objetivos

Ao final desta aula, o aluno deverá ser capaz de:

- ✓ Fazer cálculos prévios das quantidades necessárias de titulante e de titulado para a determinação de cloreto de sódio em uma amostra de soro fisiológico comercial.
- ✓ Escolher adequadamente as vidrarias volumétricas a serem utilizadas nesta determinação.
- ✓ Expressar corretamente concentração de cloreto de sódio ($M = 58,5 \text{ g mol}^{-1}$), em percentagem massa por volume, na amostra de soro fisiológico comercial.

1. Introdução

O soro fisiológico é uma solução isotônica em relação aos líquidos corporais. Contém 0,9 %, em massa, de NaCl em água destilada, ou seja, cada 100,00 mL da solução aquosa contém 0,9 gramas de NaCl. O soro fisiológico pode ser utilizado na higienização nasal (para pacientes com resfriados, gripes ou com sintomas alérgicos), na reposição de íons sódio e cloreto em pacientes nos processos de desidratação, na limpeza de ferimentos, olhos, lentes de contato, dentre outros. Ele pode ser encontrado na forma injetável, com ou sem glicose, servindo para administração intravenosa de medicamentos para pacientes hospitalizados ou simplesmente para reidratação.

Nesta prática o teor de NaCl em um soro fisiológico será determinado pela reação dos íons cloretos com os íons prata, através do método de Mohr. Para tanto, será necessário utilizar uma solução padronizada de AgNO_3 . Como o pH do soro fisiológico é aproximadamente 7, não há necessidade de ajustar o pH da solução titulada, como é exigido pelo Método de Mohr.


2. Planejamento do procedimento experimental

Antes de se iniciar propriamente a execução dos trabalhos práticos deve-se estimar a quantidade de titulante, que nesta prática é o nitrato de prata, que será consumida na titulação e estabelecer a quantidade do titulado, cloreto de sódio que será analisado. Também precisamos decidir quais as vidrarias corretas devem ser utilizadas e, finalmente, propor um procedimento para a determinação de cloreto de sódio em soro fisiológico. Para isto, é desejável que seja feita uma discussão prévia detalhando os aspectos acima apontados e que os cálculos necessários sejam realizados e estejam disponíveis e organizados antes que os trabalhos práticos sejam propriamente iniciados.

2.1 Escolha do titulante a ser utilizado e sua concentração

O cloreto de sódio será determinado por titulação com uma solução padrão de nitrato de sódio numa concentração em torno de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

2.2 Escolha do volume da bureta a ser utilizada


 Escolham a bureta a ser utilizada e qual o volume de titulante a ser medido nesta bureta. Estimem o erro de leitura de uma medida própria desta bureta.

As próximas discussões serão feitas considerando que uma bureta de 25,00 mL será utilizada. Isto significa que o volume do titulante a ser utilizado deve ser em torno de 12,5 mL (a metade da capacidade da bureta).

2.3 Preparando a amostra de soro fisiológico

A amostra de soro fisiológico a ser titulada já se encontra na forma de uma solução. Isto elimina, portanto, a etapa de dissolução da amostra.

O soro fisiológico contém aproximadamente 0,9 gramas de cloreto de sódio em 100 mL de soro, 0,9 % m/v. Este dado está registrado nos rótulos dos frascos de soro.

 Calcule a concentração de cloreto de sódio no soro fisiológico, em mol L^{-1}

A resposta a este problema é simples. Conhecendo a massa molar do cloreto de sódio, $M = 58,44 \text{ g mol}^{-1}$, a concentração em mol L^{-1} deste sal pode ser imediatamente calculada por:

$$C(\text{mol L}^{-1}) = \frac{0,9\text{g}}{(58,44 \text{ g mol}^{-1}) (0,1 \text{ L})}$$
$$C = 0,15 \text{ mol L}^{-1}$$

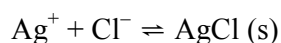
O cloreto de sódio contido no soro fisiológico tem uma concentração em mol L^{-1} que não é muito maior que o titulante, o AgNO_3 de concentração aproximadamente $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

É conveniente (mas não necessário) que a concentração do titulante e titulado sejam iguais, ou pelo menos, próximas entre si para que se tenha volumes compatíveis de titulante e titulado no processo de titulação.

Para estimar o volume da amostra que deverá ser titulada, algumas considerações preliminares devem ser feitas. Esta estimativa deve ser feita antes da execução do trabalho prático.

🕒 Considerando um volume gasto de 12,5 mL de uma solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de nitrato de prata (o titulante), estime o volume de soro fisiológico a ser utilizado na titulação.

Como a reação mostra uma relação estequiométrica de 1:1, um mol de cloreto de sódio reage com um mol de nitrato de prata conforme a equação



Logo, a quantidade de matéria de cloreto de sódio (em mol) é igual à quantidade de matéria de nitrato de prata. Portanto, no ponto de equivalência:

$$n_{\text{NaCl}} = n_{\text{AgNO}_3}$$

Como,

$$C_{\text{NaCl}} (\text{mol L}^{-1}) \times V_{\text{NaCl}} (\text{mL}) = C_{\text{AgNO}_3} (\text{mol L}^{-1}) \times V_{\text{AgNO}_3} (\text{mL})$$

$$0,15 \text{ mol L}^{-1} \times V_{\text{NaCl}} (\text{mL}) = 0,1 \text{ mol L}^{-1} \times 12,5 \text{ mL}$$

$$V_{\text{NaCl}} = 8,3 \text{ mL}$$

Logo, deve ser pipetada uma alíquota de aproximadamente 8,3 mL de soro fisiológico para que o consumo de nitrato de prata seja em torno de 12,50 mL. Como não temos pipeta para realizar esta medida, poderemos titular uma alíquota maior, 10,00 mL, o que corresponde um consumo maior de nitrato de prata.

$$C_{\text{NaCl}} (\text{mol L}^{-1}) \times V_{\text{NaCl}} (\text{mL}) = C_{\text{AgNO}_3} (\text{mol L}^{-1}) \times V_{\text{AgNO}_3} (\text{mL})$$

$$0,15 \text{ mol L}^{-1} \times 10 \text{ mL} = 0,1 \text{ mol L}^{-1} \times V_{\text{AgNO}_3} (\text{mL})$$

$$V_{\text{AgNO}_3} = 15,0 \text{ mL}$$

Portanto, a amostra de soro fisiológico não precisa de nenhum preparo adicional, isto é, não precisamos fazer diluição da amostra de soro.

3. Parte Experimental

3.1. Organizando o trabalho

É desejável que os trabalhos sejam realizados com grupos de no máximo quatro (4) alunos. Cada grupo receberá o material necessário, produtos químicos, solventes, vidrarias, para o preparo de soluções de nitrato de prata e tiocianato de potássio ou amônio nas concentrações requeridas e para a padronização dessas soluções com cloreto de sódio e nitrato de sódio, respectivamente.

3.3 Produtos químicos, vidrarias e equipamentos necessários

3.2.1. Por grupo de trabalho

➤ Vidraria

- ✓ Béquer de 250 mL e 50 mL
- ✓ Balões volumétricos de 250,0 mL e 1000,0 mL
- ✓ Pipeta volumétrica de 10,00 mL
- ✓ Bureta de 25,00 mL

➤ Produtos Químicos

- ✓ Solução aquosa de nitrato de prata, AgNO_3 padronizada
- ✓ Solução aquosa de cromato de potássio 5 % m/v
- ✓ Soro fisiológico

➤ Equipamentos

- ✓ Balança analítica
- ✓ Balança semi-analítica

3.3.Procedimento

1. Pipete ou meça em uma bureta exatamente, em triplicata, 10,00 mL de uma solução de soro fisiológico. Esta é a quantidade necessária para que o sal presente nessa solução reagir completamente com uma quantidade equivalente em volume de uma solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de AgNO_3 .

2. Transfira quantitativamente a solução do soro fisiológico para um erlenmeyer de 250 mL, adicione cerca de 50 mL de água destilada e 1 mL de solução de cromato de potássio 5 % m/v.
3. Titule com uma solução de nitrato de prata $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ até que ocorra a turvação da solução com a formação de um precipitado vermelho.
4. Calcule a média das porcentagens encontradas e o desvio padrão da média. Anote a concentração (em m/v) no rótulo do frasco onde a solução ficará acondicionada. Observe o desvio padrão da média para expressar esta concentração. Compare esse valor com o presente no rótulo do soro fisiológico.

Autoavaliação

- 1- Que quantidade de substância da segunda coluna é necessária para reagir completamente com a quantidade de substância dada na primeira coluna?

a- 30,0 mL de solução $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ de BaCl_2

b- 100 mmol de BaCl_2

c- 18,1 mg de $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

a- mL de AgNO_3 $0,25 \text{ mol L}^{-1}$

b- mL de AgNO_3 $0,25 \text{ mol L}^{-1}$

c- mL de AgNO_3 $0,25 \text{ mol L}^{-1}$

Aula 9

Determinação de iodeto de potássio em xarope expectorante pelo Método de Volhard

Meta

Determinar iodeto de potássio em xarope expectorante comercial.

Objetivos

Ao final desta aula, o aluno deverá ser capaz de:

- ✓ Fazer cálculos prévios das quantidades necessárias de titulante e de titulado para a determinação de iodeto de potássio em uma amostra de xarope expectorante comercial.
- ✓ Escolher adequadamente as vidrarias volumétricas a serem utilizadas nesta determinação.
- ✓ Expressar corretamente concentração de iodeto de potássio ($M = 166,0 \text{ g mol}^{-1}$), em percentagem massa por volume, na amostra de xarope expectorante comercial.

1. Introdução

Muitos produtos farmacêuticos usam compostos de iodeto em suas formulações comerciais. Iodeto na forma de triiodeto é usado como anti-séptico e desinfetante. O iodeto de potássio é usado em xaropes expectorantes e, em alguns países com ocorrência de acidentes nucleares, é comercializado na forma de tabletes, para proteção da tireóide.

O iodeto de potássio é também adicionado ao NaCl refinado, para que tenha ação anti-umectantes e para prevenir o aparecimento de “Distúrbios por Deficiência de Iodo”, que são problemas de saúde, tais como: o bócio, abortos prematuros, retardos mentais, *etc.*. Para consumo humano, a ingestão adequada deste sal é, para um adulto, de 0,15 mg de iodo por dia. O teor presente no sal de cozinha é de 20 a 60 mg de iodo por quilo do produto final. Esta é uma regulamentação do Ministério da Saúde.

Na forma de xarope expectorante, a composição mais comum é de 100 mg de iodeto de potássio, KI, para cada 5 mL do produto, isto é 20 mg mL^{-1} , mas algumas vezes pode ser comercializado também na composição de 5 mg mL^{-1} .

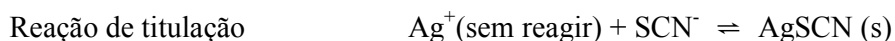
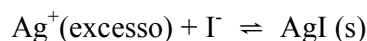
Nesta prática será feita a determinação de íons iodeto, em xarope expectorante, através do método de Volhard.

2. Planejamento do procedimento experimental

Antes de se iniciar propriamente a execução dos trabalhos práticos é deve-se estimar a quantidade de titulante, o nitrato de prata, que será consumida na titulação e estabelecer a quantidade do titulado xarope expectorante, que será analisado. Também precisamos decidir quais as vidrarias corretas devem ser utilizadas e, finalmente, propor um procedimento para a determinação de iodeto de potássio em xarope expectorante. Para isto, é desejável que seja feita uma discussão prévia detalhando os aspectos acima apontados e que os cálculos necessários sejam realizados e estejam disponíveis e organizados antes que os trabalhos práticos sejam propriamente iniciados.

O iodeto de potássio será determinado usando a titulação indireta, em que um excesso exatamente conhecido de solução padrão de nitrato de prata é adicionado ao titulado e a quantidade de solução de nitrato de prata que não reagiu com o iodeto de potássio presente no xarope é, então, titulado com uma solução padrão de tiocianato de nitrato de sódio numa concentração em torno de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

As equações químicas que descrevem as reações são:



2.1 Determinação do volume de solução de nitrato de prata necessária para reagir com iodeto de potássio contido no xarope expectorante e com o tiocianato de potássio

🕒 Cálculo do volume de solução de nitrato de prata necessária para reagir com iodeto de potássio

Inicialmente devemos determinar o volume de solução de nitrato de prata necessária para reagir somente com o iodeto de potássio presente no xarope.

Sabendo que o xarope expectorante contém 20 mg mL^{-1} de iodeto de potássio e que a reação entre o iodeto de potássio e o nitrato de prata tem uma estequiometria 1:1, temos:

$$n_{\text{KI}} = n_{\text{AgNO}_3}$$

$$\frac{m_{\text{KI}} (\text{g})}{M_{\text{KI}} (\text{g mol}^{-1})} = C_{\text{AgNO}_3} (\text{mol L}^{-1}) \times V_{\text{AgNO}_3} (\text{mL})$$

$$\frac{20 \times 10^{-3} \text{ g}}{166 \text{ g mol}^{-1}} \approx 0,1 \text{ mol L}^{-1} \times V_{\text{AgNO}_3} (\text{mL})$$

$$V \sim 0,0012 \text{ L}$$

$$V \sim 1,2 \text{ mL}$$

🕒 Cálculo do volume de solução de nitrato de prata necessária para reagir com iodeto de potássio

As próximas discussões serão feitas considerando que uma bureta de 25,00 mL será utilizada. Isto significa que o volume do titulante a ser utilizado deve ser em torno de 12,5 mL (a metade da capacidade da bureta).

O excesso de prata deve ser calculado considerando que essa quantidade será titulada com tiocianato de potássio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, cujo consumo deste titulante deve ser de 12,5 mL (a metade da capacidade da bureta). Como a concentração de nitrato de prata também é aproximadamente $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, podemos estimar que 12,5 mL desta solução deve ser adicionada em excesso.

Portanto, devemos adicionar, exatamente, cerca de, 13,7 mL de solução padrão de nitrato de prata, sendo que 1,2 mL deste volume corresponde à quantidade necessária para reagir com iodeto de potássio e 12,5 mL deste volume corresponde à quantidade necessária para reagir com tiocianato de potássio na titulação. Entretanto, não temos um equipamento de medida apropriado para medir este volume. Devemos então, pipetar ou medir em uma bureta, 15,00 mL de solução de nitrato de prata. Dessa forma, um excesso maior de nitrato de prata reagirá com uma maior quantidade de tiocianato de potássio, diminuindo o erro da bureta.

2.2 Preparando a amostra de xarope

A amostra de xarope a ser titulada já se encontra na forma de uma solução. Isto elimina, portanto, a etapa de dissolução da amostra.

O xarope contém aproximadamente 20 mg de iodeto de potássio em cada mL de solução ou 20 gramas de iodeto de potássio por litro de xarope. Este dado está registrado nos rótulos dos frascos de xarope.

🕒 Calcule a concentração de iodeto de potássio no xarope expectorante comercial, em mol L⁻¹

A resposta a este problema é simples. Conhecendo a massa molar do iodeto de potássio, $M = 166,00 \text{ g mol}^{-1}$, a concentração em mol L⁻¹ deste sal pode ser imediatamente calculada por:

$$C(\text{mol L}^{-1}) = \frac{20 \text{ g}}{(166,00 \text{ g mol}^{-1}) (1 \text{ L})}$$

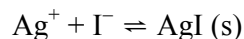
$$C = 0,12 \text{ mol L}^{-1}$$

O cloreto de sódio contido no soro fisiológico tem uma concentração em mol L⁻¹ que não é muito maior que a solução de AgNO₃ de concentração aproximadamente 0,1 mol L⁻¹.

Para estimar o volume da amostra que deverá ser titulada, algumas considerações preliminares devem ser feitas. Esta estimativa deve ser feita antes da execução do trabalho prático.

🕒 Considerando um volume gasto de 1,2 mL de uma solução 0,1 mol L⁻¹ de nitrato de prata para reagir com o iodeto de potássio, estime o volume de xarope a ser exatamente medido.

Como a reação mostra uma relação estequiométrica de 1:1, um mol de iodeto de potássio reage com um mol de nitrato de prata conforme a equação



Então, a quantidade de matéria de iodeto de potássio (em mol) é igual à quantidade de matéria de nitrato de prata. Portanto, no ponto de equivalência:

$$n_{\text{KI}} = n_{\text{AgNO}_3}$$

Como,

$$C_{\text{KIL}} (\text{mol L}^{-1}) \times V_{\text{KI}} (\text{mL}) = C_{\text{AgNO}_3} (\text{mol L}^{-1}) \times V_{\text{AgNO}_3} (\text{mL})$$

$$0,12 \text{ mol L}^{-1} \times V_{\text{KI}} (\text{mL}) = 0,1 \text{ mol L}^{-1} \times 1,2 \text{ mL}$$

$$V_{\text{KI}} = 1,0 \text{ mL de xarope}$$

Logo, deve ser pipetada uma alíquota de aproximadamente 1,000 mL de xarope para que ele reaja com 1,2 mL de nitrato de prata.

Portanto, a amostra de soro fisiológico não precisa de nenhum preparo adicional, isto é, não precisamos fazer diluição da amostra de xarope.

3. Parte Experimental

3.1 Organizando o trabalho

É desejável que os trabalhos sejam realizados com grupos de no máximo quatro (4) alunos. Cada grupo receberá o material necessário, produtos químicos, solventes, vidrarias, para o preparo de soluções de nitrato de prata e tiocianato de potássio ou amônio nas concentrações requeridas e para a padronização dessas soluções com cloreto de sódio e nitrato de sódio, respectivamente.

3.3 Produtos químicos, vidrarias e equipamentos necessários

3.2.1. Por grupo de trabalho

➤ Vidrarias

Béquer de 250 mL e 50 mL

Balões volumétricos de 250,0 mL e 1000,0 mL

Pipeta volumétrica de 10,00 mL

Bureta de 25,00 mL

➤ Produtos Químicos

Solução aquosa de nitrato de prata, AgNO_3 padronizada

Solução aquosa de tiocianato de potássio, KSCN , padronizada

Xarope expectorante

Alumen férrico ou solução de Fe^{3+}

➤ Equipamentos

Balança analítica

Balança semi-analítica

3.3 Procedimento

1. Pipete, em triplicata, 1,000 mL da solução de xarope e transfira para erlenmeyer 250,0 mL.
2. Acidifique com 5 mL de solução de ácido nítrico, HNO_3 1:3 e adicione, por meio de uma bureta, um excesso exatamente medido da solução de nitrato de prata padronizada, isto é, 15,00 mL.
3. Adicione 1 mL de solução saturada de alúmen férrico ou íons Fe^{3+} e agite.

4. Titule o excesso de nitrato de prata com a solução padronizada de tiocianato de potássio, até o aparecimento de uma coloração avermelhada persistente por um minuto.
5. Calcule a concentração, em mg mL^{-1} , de iodeto de potássio, na amostra de xarope expectorante.; vide a bula do medicamento.

4. Autoavaliação

Uma alíquota de 50,00 mL de solução $0,0492 \text{ mol L}^{-1}$ de nitrato de prata foi adicionada a uma amostra de 0,410 g de brometo de potássio impuro, KBr. A titulação do excesso dos íons prata exigiu 7,50 mL de solução $0,060 \text{ mol L}^{-1}$ de tiocianato de potássio. Calcular a porcentagem m/m de brometo de potássio na amostra.

Aula 10

Preparo e padronização de solução de KMnO_4

Meta

Preparo e padronização de solução aquosa de permanganato de potássio.

Objetivos

Ao final desta aula, o aluno deverá ser capaz de:

- ✓ Fazer cálculos prévios da quantidade de reagente necessária para o preparo da solução de permanganato de potássio.
- ✓ Fazer cálculos prévios da quantidade de reagente necessária para a padronização da solução de permanganato de potássio.
- ✓ Escolher adequadamente as vidrarias volumétricas a serem utilizadas no preparo e na padronização da solução.

1. Introdução

As titulações de oxirredução são aplicadas a uma grande variedade de substâncias orgânicas e inorgânicas e a sua popularidade ultrapassa a das titulações ácido-base. Provavelmente, a diferença mais significativa entre elas é a disponibilidade de muitos titulantes e padrões para a volumetria de oxirredução, cada um com propriedades que os tornam especialmente adequados para uma aplicação específica.

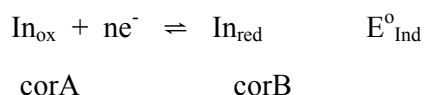
As reações de oxirredução devem preencher os requisitos gerais para que uma reação possa ser usada em um método titulométrico. Muitas reações de oxirredução se processam em uma série de etapas, então, a equação estequiométrica é a soma das reações parciais. Algumas espécies intermediárias são muito reativas e podem provocar reações paralelas ou induzidas indesejáveis. Muitas reações são lentas e, como a rapidez da reação é indispensável para o sucesso de uma titulação, é freqüente a necessidade de aumentar a velocidade das reações mediante titulação a quente ou em presença de catalisadores.

2. Indicadores

Há dois tipos de indicadores visuais usados nas titulações de oxirredução. Os indicadores não específicos, os verdadeiros indicadores de oxirredução, que respondem somente ao potencial da solução e os indicadores específicos que respondem à concentração de uma substância particular em solução.

2.1. Indicadores redox não específicos

Esse tipo de indicador é um reagente redox, cujas formas oxidada e reduzida apresentam cores diferentes. O indicador atua como um segundo oxidante ou redutor na solução e, conseqüentemente, deve ser mais fraco do que o analito, para garantir que a sua reação com o titulante só ocorra no fim da titulação. A mudança da coloração resulta da conversão reversível da forma oxidada à forma reduzida ou vice-versa, ocasionada pela variação do potencial do sistema



Teoricamente, a faixa de potencial do indicador está centrada em torno do seu E° . Isto é,

$$\Delta E_{\text{transição}} = E^{\circ}_{\text{In}} \pm \frac{0,0592}{n}$$

Esta equação supõe que as duas formas do indicador têm a mesma intensidade de cor e que o olho humano apresenta a mesma sensibilidade para ambos. Quando o íon hidrogênio faz parte da semi-reação do indicador, a faixa de transição será influenciada pelo pH da solução.

A partir do intervalo de transição ou do potencial padrão do indicador é possível prever a coloração deste em um meio com potencial definido. Por outro lado, a variação do potencial no curso da titulação, especialmente perto do ponto de equivalência, pode ser calculada. Finalmente, como são conhecidos muitos indicadores de oxirredução, com diferentes potenciais padrão, pode-se escolher o mais apropriado para cada titulação.

Os indicadores de oxirredução mais importantes são a difenilamina e derivados, os derivados do trifenilmetano e certos íons complexos de ferro(II) com 1,10-fenantrolina e derivados.

2.2. Indicadores específicos

O funcionamento de um indicador específico depende da concentração de um analito ou de um titulante em particular na solução e não do potencial dessa solução. Os indicadores específicos, por sua natureza, são usados com analitos ou titulantes específicos.

a. Amido

O amido forma um complexo azul escuro com o iodo, mas não reage com o iodeto. O indicador é usado nas titulações diretas, onde o iodo é o titulante e nas indiretas, onde o iodo é gerado a partir de uma reação do analito.

O amido é uma substância polimérica que consiste de duas frações principais, a amilose e a amilopectina, cujas proporções variam de acordo com a fonte do amido. A fração ativa, a amilose, é um polímero do açúcar α -D-glicose, que tem a forma de uma hélice na qual podem se fixar longas cadeias de I_2 combinado com I^- . A exata natureza dessas cadeias de poliiodo ainda não é conhecida; tanto $I_3^- (I_2 + I^-)$, $I_5^- (2I_2 + I^-)$ como $I_{11}^{3-} (4I_2 + 3I^-)$ têm sido sugeridas como composições prováveis. Em qualquer caso, quando o amido incolor reage com uma cadeia de poliiodo, o produto apresenta uma cor azul intensa.

O amido não é muito estável em solução, sendo degradado por vários microorganismos. Um dos produtos de degradação, a glicose, é um agente redutor. Assim, uma solução de amido “velha”, solução estocada durante muito tempo, contendo alguma glicose pode causar um erro apreciável na titulação. Tais erros são evitados usando sempre soluções de amido recentemente preparadas.

b. Íon permanganato

Quando o permanganato é usado como titulante em soluções fortemente ácidas, ele próprio pode servir como indicador. O íon permanganato é fortemente colorido, púrpuro, enquanto seu produto de redução, o íon Mn^{2+} , é quase incolor (rosa claro) em soluções diluídas. Conseqüentemente, um pequeno excesso do titulante permanganato de potássio, que ocorre imediatamente após o ponto de equivalência, produz uma cor rosa na solução titulada, que sinaliza o final da titulação.

3. Preparo da amostra

Na volumetria de oxirredução o estado de oxidação do analito na amostra é de grande importância. Quando a amostra é dissolvida, o elemento a ser analisado pode estar presente em mais de um estado de oxidação ou em um estado de oxidação que não seja adequado à titulação.

O analista deve decidir qual a espécie a ser determinada antes de escolher o método a ser usado. Algumas vezes, apenas um estado de oxidação é desejado, enquanto, em outras situações, é necessário o conhecimento da concentração total da espécie. No último caso, é necessário um pré-tratamento (pré-redução ou pré-oxidação) da amostra para converter todo o analito ao estado de oxidação desejado, antes da titulação.

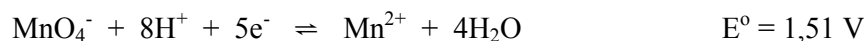
Por exemplo, se o objetivo da análise for a determinação do teor de ferro em um minério por titulação com permanganato, a amostra deve ser preparada de maneira a assegurar que todo o ferro presente esteja na forma de Fe^{2+} antes do início da titulação. Isso pode ser conseguido com a adição de um agente redutor à amostra dissolvida. No entanto, um excesso desse reagente pode ser capaz de reduzir o permanganato e, portanto, deve ser removido antes da titulação. A necessidade dessa etapa limita o número de reagentes adequados para a pré-redução e pré-oxidação.

Os reagentes mais comuns para esse propósito são: Sulfito de sódio (Na_2SO_3) e Azoteto de sódio (NaN_3), Dióxido de enxofre (SO_2) e Sulfeto de hidrogênio (H_2S), Cloreto de estanho(II) (SnCl_2) e Redutores metálicos (Ag, Zn, Cd, Al, Ni, Cu), que atuam como agentes redutores (pré-redução). Persulfato de potássio ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$), Peróxido de hidrogênio (H_2O_2), Bismutato de sódio (NaBiO_3), Cloro (Cl_2) e Bromo (Br_2) e Ácido Perclórico (HClO_4), que atuam como agentes oxidantes (pré-oxidação).

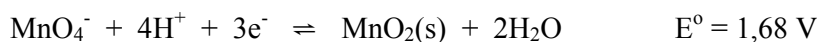
4. Permanganato de potássio

O permanganato de potássio está entre os agentes oxidantes mais antigos usados na titulometria. As titulações feitas usando esse reagente como titulante são chamadas de Permanganimetria. É um poderoso agente oxidante e, conforme as condições do meio em que atua, pode ser reduzido aos estados de oxidação +2, +3, +4 e +6.

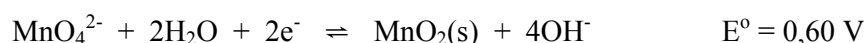
- Em $\text{pH} < 2$ o Mn^{7+} pode ser oxidado a Mn^{2+}



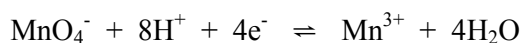
- Em $5 < \text{pH} < 9$ o Mn^{7+} pode ser oxidado a Mn^{4+}



- Em $\text{pH} > 12$ o Mn^{7+} pode ser oxidado a Mn^{6+} que é instável, sendo reduzido à Mn^{+4} .



- Em $\text{pH} < 2$ e na presença de íons fluoreto ou difosfato, que formam complexos estáveis com o íon $\text{Mn}(\text{III})$ em solução aquosa, a semi-reação é:



A maioria dos analitos é titulada em soluções fortemente ácidas, mas alguns poucos como cianeto, sulfito, tiosulfato e o íon manganês(II) são titulados em soluções com pH entre 5 e 9. Nessas condições, o cianeto é oxidado a cianato, sulfito e tiosulfato a sulfato e manganês(II) a dióxido de manganês.

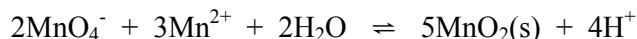
a. Estabilidade:

O permanganato de potássio é um oxidante tão forte que pode oxidar a água:



Soluções de permanganato muito puro são bastante estáveis, porque essa reação é lenta na ausência de catalisadores. Uma das substâncias que catalisam a reação é o MnO_2 , tornando a reação autocatalítica. A reação também é catalisada por luz de certos comprimentos de onda, um processo chamado de decomposição fotoquímica.

O permanganato é instável na presença de Mn^{2+} , seu produto de redução em solução fortemente ácida é:



Felizmente, essa reação é lenta e, embora possa alterar significativamente a concentração de uma solução de permanganato em um período de alguns dias, não compete com reações rápidas envolvendo o permanganato como titulante.

b. Preparação e estocagem:

Soluções de permanganato são preparadas a partir do sal de potássio, que não é disponível com grau de pureza de um padrão primário. Certas precauções devem ser tomadas para evitar o efeito catalítico indesejável do dióxido de manganês e da luz. O dióxido de manganês é um contaminante comum no permanganato sólido e pode também ser produzido quando o permanganato reage com traços de matéria orgânica ou outros agentes redutores presentes na água usada para preparar a solução. Muitos procedimentos prescrevem o aquecimento da solução recentemente preparada até a fervura para acelerar essas reações, seguido de filtração em vidro sinterizado para remover o dióxido de manganês insolúvel. A solução filtrada é estocada em frasco âmbar para prevenir a decomposição fotoquímica.

As soluções de permanganato também não devem ser deixadas na bureta mais do que o tempo necessário para a titulação, a fim de evitar que a decomposição fotoquímica do reagente

provoque a deposição de dióxido de manganês sobre as suas paredes. Caso ocorra a deposição, a bureta pode ser limpa com ácido clorídrico concentrado.

Padronização:

O oxalato de sódio é um excelente padrão primário usado para padronizar o permanganato de potássio. Pode ser obtido comercialmente com um valor redutimétrico de 99,95%. É dessecado mediante aquecimento a 105-110 °C e não é higroscópico. É facilmente solúvel em soluções ácidas, formando o ácido oxálico, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, que é bastante estável. Na reação com um oxidante, o ácido oxálico é convertido a dióxido de carbono:



A reação entre o íon permanganato e o ácido oxálico é complicada e muito lenta, mesmo a 90 °C; no entanto, é catalisada pelo íon manganês(II), que é produto da reação. Assim, uma vez iniciada a titulação, o íon Mn^{2+} formado aumenta a velocidade da reação remanescente. Alguns procedimentos sugerem o aquecimento da solução a mais ou menos 60 °C durante a primeira parte da titulação, isto é, antes do ponto final da titulação, para acelerar o início da mesma.

5. Parte Experimental

5.1. Organizando o trabalho

É desejável que os trabalhos sejam realizados com grupos de no máximo três (3) alunos. Cada grupo receberá o material necessário, produtos químicos, solventes, vidrarias, para o preparo e padronização da solução de KMnO_4 .

5.2. Produtos químicos, vidrarias e equipamentos necessários

5.2.1. Por grupo de trabalho

➤ Vidrarias

- ✓ Béquer de 500 mL e de 50 mL
- ✓ Bastão de vidro.
- ✓ Bureta de 25,00 mL
- ✓ Erlenmeyer de 250 mL

➤ Produtos Químicos

- ✓ Permanganato de potássio
- ✓ Ácido sulfúrico
- ✓ Oxalato de potássio

- ✓ **Equipamentos**
- ✓ Balança semi-analítica.
- ✓ Balança analítica.

5.3. Planejamento para o preparo de 250,0 mL de solução de permanganato de potássio aproximadamente $0,02 \text{ mol L}^{-1}$

Antes de se iniciar propriamente o preparo de uma solução, é necessário que a quantidade do soluto a ser utilizada seja corretamente determinada.

5.3.1. Cálculo da massa do soluto

Inicialmente devemos calcular a massa do soluto, permanganato de potássio, KMnO_4 , necessária para prepararmos a solução. Sabendo que a massa molar do permanganato de potássio é $158,03 \text{ g mol}^{-1}$, determine a massa necessária deste sal para preparar a solução desejada.

5.3.2. Preparo da solução

A massa do sal calculada no item anterior deve ser pesada em uma balança semi-analítica e transferida para um béquer para dissolução. Após completa dissolução o volume deve ser completado para 250 mL, no próprio béquer.

Atenção: O permanganato de potássio não é padrão primário e, portanto, a sua solução não precisa ser preparada com rigor analítico.

5.3.3. Procedimento

1. Pese, em balança semi analítica, uma massa de permanganato de potássio próxima da massa calculada no item 5.3.1 desta seção.
2. Transfira a massa pesada para um béquer de 500 mL. Adicione ao sólido uma quantidade de água destilada suficiente para dissolvê-lo inteiramente.

3. Complete o volume até a marca dos 250 mL com água destilada e homogeneíze a solução agitando com um bastão de vidro.
4. Transfira a solução preparada para um frasco âmbar.
5. Rotule o frasco, indicando o nome do sal, a concentração aproximada da solução e a data do preparo da solução.

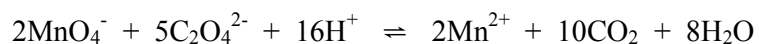
5.4. Planejamento para a padronização da solução de permanganato de potássio aproximadamente $0,02 \text{ mol L}^{-1}$

Antes de se iniciar propriamente a padronização de uma solução, é necessário que seja definido o padrão a ser utilizado e a sua quantidade.

5.4.1. Cálculo da massa do padrão

Será usado o oxalato de sódio como padrão primário. O reagente deverá ter sido previamente secado a $105\text{-}110^\circ\text{C}$ por 1 hora e resfriado em dessecador.

A equação que representa a reação da titulação, em meio ácido é descrita por:



onde o permanganato será o titulante e o oxalato o titulado.

Portanto, no ponto de equivalência:

$$5 \times \text{quantidade de matéria de KMnO}_4 = 2 \times \text{quantidade de matéria de Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$$

Considerando o uso de uma bureta de 25,00 mL, o que significa que deveremos gastar aproximadamente 12,5 mL, então:

$$5(12,5 \times 10^{-3} \text{ L} \times 0,02 \text{ mol L}^{-1}) = 2 \times \frac{m}{134,00 \text{ g mol}^{-1}}$$

$$m = 0,084 \text{ g de oxalato de sódio}$$

Assim, devemos pesar exatamente uma massa de oxalato de sódio próxima de 0,084 g.

Alternativamente, podemos trabalhar com uma solução do padrão primário. Nesse caso, a concentração da solução deve ser, exatamente, um valor próximo de $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, considerando a estequiometria da reação ($5 \times \text{quantidade de matéria de KMnO}_4 = 2 \times \text{quantidade de matéria de Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$).

O volume da alíquota a ser titulada deve corresponder à metade do volume da bureta usada.

5.4.2. Indicador

A própria coloração do permanganato de potássio indica o ponto final da titulação. A sua reação com o oxalato é lenta e deve ser feita a quente. As primeiras gotas de permanganato adicionadas demoram algum tempo a descolorir. O produto da reação, Mn^{2+} , catalisa a mesma e adições posteriores de permanganato descoram mais rapidamente até o ponto final, onde a cor violeta permanece. Para minimizar esse problema adiciona-se de uma só vez cerca de 20 mL do titulante com a solução quente.

5.4.3. Procedimento

1. Pese, exatamente e em triplicata, uma massa do padrão primário próxima da massa necessária para reagir completamente com um volume de permanganato de potássio correspondente a, aproximadamente, metade da capacidade da bureta.
2. Transfira, quantitativamente, para erlenmeyer de 250 mL, adicione cerca de 50 mL de água destilada e agite até completa dissolução do sal.
3. Adicione 15,0 mL de solução de ácido sulfúrico 1:8 e aqueça a 80-90 °C.
4. Titule rapidamente a solução ainda quente com a solução de permanganato até o aparecimento de leve coloração rósea persistente.
5. Calcule a média das concentrações encontradas, o desvio padrão da média e anote-a no rótulo do frasco onde a solução ficará acondicionada. Observe o desvio padrão da média para expressar esta concentração. Inclua a data da padronização no rótulo.

Ou alternativamente

1. Pipete ou meça em uma bureta, em triplicata, 12,50 mL da solução padrão de oxalato de sódio e transfira para erlenmeyer de 250 mL.
2. Adicione cerca de 30 mL de água destilada.
3. Adicione 15,0 mL de solução de ácido sulfúrico 1:8 e aqueça a 80-90 °C.
4. Titule rapidamente a solução ainda quente com a solução de permanganato até o aparecimento de leve coloração rósea persistente.
5. Calcule a média das concentrações encontradas, o desvio padrão da média e anote-a no rótulo do frasco onde a solução ficará acondicionada. Observe o desvio padrão da média para expressar esta concentração. Inclua a data da padronização no rótulo.

Aula 11

Permanganimetria - Determinação do teor de ferro

Meta

Determinação do teor de ferro em uma amostra de minério de ferro usando uma solução aquosa de permanganato de potássio.

Objetivos

Ao final desta aula, o aluno deverá ser capaz de:

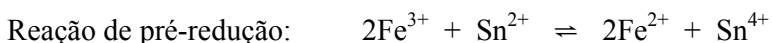
- ✓ Fazer cálculos prévios da quantidade de amostra necessária para a determinação.
- ✓ Escolher adequadamente as vidrarias volumétricas a serem utilizadas na determinação.
- ✓ Escolher adequadamente o indicador pra essa determinação.

1. Introdução

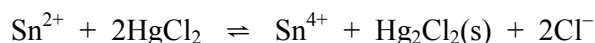
Uma aplicação importante da determinação permanganimétrica de ferro é encontrada na análise de minérios de ferro. Os principais minérios de ferro são óxidos ou óxidos hidratados de ferro; hematita (Fe_2O_3), magnetita (Fe_3O_4), goetita ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), limonita ($[\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$). Os minérios de ferro contêm como constituintes menores sílica, alumínio, cálcio, magnésio, manganês, alcalinos, fósforo, enxofre, titânio, vanádio, cromo e outros elementos; às vezes encontra-se presente também matéria orgânica.

Os minérios de ferro compostos de óxidos anidros se dissolvem apenas lentamente nos ácidos, ao passo que os óxidos hidratados são atacados mais facilmente. O ácido mais apropriado para dissolver a amostra é o ácido clorídrico. A adição de cloreto de estanho(II) ajuda notavelmente a dissolução dos óxidos anidros. Por outro lado, é de grande importância para facilitar o ataque, o uso de uma amostra finamente dividida. Se houver presença de matéria orgânica, a mesma poderá ser destruída mediante calcinação (queima a uma temperatura adequada) da amostra antes do ataque com ácido clorídrico; ou, então, por tratamento da solução ácida com clorato de potássio ou permanganato de potássio antes da adição de cloreto de estanho(II).

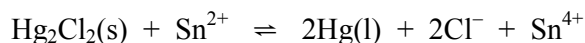
Após dissolução da amostra, o ferro pode estar presente na solução nos seus diversos estados de oxidação, sendo, portanto, necessária a etapa de pré-redução da amostra, de modo a garantir que todo o ferro presente esteja na forma de Fe^{2+} . O agente redutor usado será o cloreto de estanho(II).



Um excesso desse reagente pode ser capaz de reduzir o permanganato e, portanto, deve ser removido antes da titulação. A remoção será feita pela adição de cloreto de mercúrio(II):



O precipitado resultante deve ser pequeno, branco e sedoso; um precipitado cinzento indica a presença de mercúrio elementar finamente dividido, que será oxidado na titulação, portanto, nesse caso, a solução deverá ser descartada.



2. Parte Experimental

2.1 Organizando o trabalho

É desejável que os trabalhos sejam realizados com grupos de no máximo três (3) alunos. Cada grupo receberá o material necessário, produtos químicos, solventes, vidrarias, para a determinação do teor de ferro no minério de ferro

2.2 Produtos químicos, vidrarias e equipamentos necessários

2.2.1 Por grupo de trabalho

➤ Vidrarias

- ✓ Béquer de 50 mL.
- ✓ Bureta de 25,00 mL.
- ✓ Provetas de 50,0 mL.
- ✓ Erlenmeyer de 250 mL

➤ Produtos Químicos

- ✓ Permanganato de potássio.
- ✓ Cloreto de estanho.
- ✓ Cloreto de mercúrio.
- ✓ Solução de Zimmermann- Reinhardt.

✓ Ácido clorídrico concentrado

➤ **Equipamentos**

✓ Balança analítica

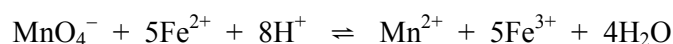
2.3 Planejamento para a determinação de ferro em minério de ferro com solução de permanganato de potássio aproximadamente $0,02 \text{ mol L}^{-1}$

Antes de se iniciar propriamente a determinação, é necessário que a quantidade da amostra a ser utilizada seja corretamente determinada, bem como as demais condições da análise.

2.3.1 Cálculo da massa da amostra

Inicialmente devemos calcular a massa de minério de ferro necessária para fazermos a determinação nas condições usuais do laboratório. Vamos considerar para efeitos de cálculo o teor médio de ferro nos minérios de ferro como sendo de aproximadamente 70%.

A titulação será realizada em meio ácido, então a reação da titulação será:



No ponto de equivalência:

$$5 \times \text{quantidade de matéria de KMnO}_4 = \text{quantidade de matéria de Fe}^{2+}$$

Como vamos usar uma bureta de 25,00 mL, deveremos gastar um volume de aproximadamente 12,5 mL do titulante, no caso o KMnO_4 padronizado na etapa anterior, então:

$$5(0,02 \text{ mol L}^{-1} \times 12,5 \times 10^{-3} \text{ L}) = \frac{m(\text{g})}{56 \text{ g mol}^{-1}}$$

$$m = 0,07 \text{ g de ferro}$$

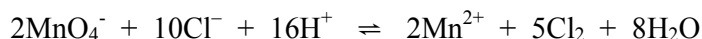
Considerando o teor de ferro na amostra cerca de 70% m/m

$$\begin{array}{lcl} 70 \text{ g de ferro} & \rightarrow & 100 \text{ g do minério} \\ 0,07 \text{ g de ferro} & \rightarrow & x \\ x = 0,1 \text{ g de minério} \end{array}$$

Assim, devemos pesar exatamente uma massa de minério de ferro em torno de 0,1 g.

2.3.2 Eliminação das interferências

Tanto na etapa de abertura da amostra, como na etapa da pré-redução é adicionada ao meio uma quantidade relativamente grande de íons Cl^- . Isto causa um erro na determinação, pois esses íons são oxidados pelo permanganato de potássio:



Para minimizar essa e outras interferências é adicionada à amostra, antes da titulação, a solução de Zimmermann-Reinhardt ($\text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$). A presença de grande quantidade de íons Mn^{2+} inibe a reação de oxidação do cloreto pelo permanganato, sem afetar a oxidação dos íons Fe^{2+} . Além disso, a presença do ácido fosfórico permite um ponto final mais nítido, devido à formação de complexo incolor entre os íons Fe^{3+} , amarelos, e o ânion fosfato. O H_2SO_4 presente nesta solução garante acidez ao meio para que o íon manganês(VII) seja reduzido à íon manganês(II)

2.3.3 Indicador

A própria coloração do permanganato de potássio indica o ponto final da titulação.

2.3.4 Procedimento 1

1. Pese, com exatidão e em triplicata, cerca de 0,1 g de minério seco e transfira, quantitativamente, para erlenmeyer de 250 mL.
2. Adicione cerca de 10 mL de ácido clorídrico concentrado e algumas gotas de solução de cloreto de estanho(II).
3. Aqueça até completa solubilização da amostra. Deve restar apenas um resíduo branco (sílica que não é solúvel em ácido clorídrico).
4. Adicione, à quente, gota a gota, a solução de cloreto de estanho(II) até total descoloração.
5. Adicione cerca de 30 mL de água destilada.
6. Adicione, na solução fria, 10,0 mL de solução 5% m/v de cloreto de mercúrio(II). Se ficar cinza, despreze e recomece todo o processo.
7. Adicione 20,0 mL de solução de Zimmermann-Reinhardt.
8. Titule com a solução padronizada de permanganato de potássio até o aparecimento da coloração rósea persistente.

9. Calcule a porcentagem m/m de Fe^+ no minério para cada alíquota titulada e a média das porcentagens m/m obtidas para o ferro na amostra de minério analisada. Calcule também, o desvio padrão e o intervalo de confiança (pelo teste de Student) para 95% de confiança. Expresse o seu resultado em termos da média da concentração, desvio padrão e o intervalo de confiança obtido.

Alternativamente podemos solubilizar uma quantidade maior de minério e preparar uma solução de minério de ferro. Posteriormente, alíquotas devem ser pipetadas de modo a conter cerca de 0,1 g de minério.

2.3.5 Procedimento para dissolução do minério de ferro

1. Pese 2,5 g de minério.
2. Adicione 40 mL de HCl e 20 gotas de cloreto de estanho(II).
3. Aquecer até total dissolução do minério ou até que só restem partículas brancas (SiO_2), tomando o cuidado para não levar a secura.
4. Se necessário, adicione mais 10 mL de ácido clorídrico.
5. Filtre em papel de filtro faixa preta
6. Transfira, quantitativamente, para um balão volumétrico de 250,00 mL.
7. Complete com água destilada.

2.3.6 Procedimento 2

1. Pipete 10,00 mL da solução de minério de ferro e transfira, quantitativamente, para erlenmeyer de 250 mL.
2. Adicione cerca de 10 mL de ácido clorídrico concentrado e algumas gotas de solução de cloreto de estanho(II).
3. Aqueça até completa solubilização da amostra. Deve restar apenas um resíduo branco (sílica que não é solúvel em ácido clorídrico).
4. Adicione, à quente, gota a gota, a solução de cloreto de estanho(II) até total descoloração.
5. Adicione cerca de 30 mL de água destilada.
6. Adicione, na solução fria, 10,0 mL de solução 5% m/v de cloreto de mercúrio(II). Se ficar cinza, despreze e recomece todo o processo.
7. Adicione 20,0 mL de solução de Zimmermann-Reinhardt.

8. Titule com a solução padronizada de permanganato de potássio até o aparecimento da coloração rósea persistente.
9. Calcule a porcentagem m/m de Fe^+ no minério para cada alíquota titulada e a média das porcentagens m/m obtidas para o ferro na amostra de minério analisada. Calcule também, o desvio padrão e o intervalo de confiança (pelo teste de Student) para 95% de confiança. Expresse o seu resultado em termos da média da concentração, desvio padrão e o intervalo de confiança obtido.

Aula 12

Dicromatometria - Preparo de solução de $K_2Cr_2O_7$ e Determinação do teor de ferro

Meta

Preparo de solução aquosa de dicromato de potássio. Determinação do teor de ferro em uma amostra de minério de ferro usando uma solução aquosa de dicromato de potássio.

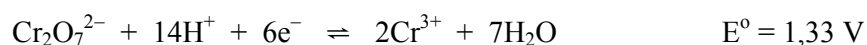
Objetivos

Ao final desta aula, o aluno deverá ser capaz de:

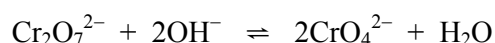
- ✓ Fazer cálculos prévios da quantidade de reagente necessária para o preparo da solução de dicromato de potássio.
- ✓ Escolher adequadamente as vidrarias volumétricas a serem utilizadas no preparo da solução.
- ✓ Fazer cálculos prévios da quantidade de amostra necessária para a determinação.
- ✓ Escolher adequadamente as vidrarias volumétricas a serem utilizadas na determinação.
- ✓ Escolher adequadamente o indicador pra essa determinação.

1. Introdução

O íon dicromato não é um oxidante tão forte quanto o íon permanganato e reage mais lentamente com alguns redutores. Apesar dessas desvantagens, é um titulante bastante usado devido à sua grande estabilidade, baixo custo e disponibilidade do reagente em grau de pureza de padrão primário. Em soluções fortemente ácidas, o cromo(VI) existe como $Cr_2O_7^{2-}$ e é reduzido de acordo com a semi-reação:



O dicromato é convertido a cromato em solução básica, perdendo, assim, todo o seu poder oxidante. O potencial de eletrodo para a redução do íon cromato é de $-0,13 \text{ V}$.



Os indicadores usados nas titulações com dicromato devem apresentar mudança de cor bem distinta para não ser mascarada pelas cores dos íons dicromato (laranja) e dos íons cromo(III) (verde). O ácido difenilaminossulfônico ou seus derivados são, provavelmente, os indicadores mais usados com o dicromato de potássio.

a) Estabilidade:

As soluções ácidas do dicromato de potássio são bastante estáveis.

b) Preparação e estocagem:

O dicromato de potássio é disponível em grau de pureza de padrão primário e se dissolve prontamente em água e ácido diluído. Nenhuma precaução especial é necessária na estocagem deste titulante.

c) Aplicações:

A determinação de Fe^{2+} , direta ou indiretamente, é a aplicação mais importante do dicromato como titulante redox e apresenta precisão igual à da titulação com o permanganato.

2. Parte Experimental

2.1 Organizando o trabalho

É desejável que os trabalhos sejam realizados com grupos de no máximo três (3) alunos. Cada grupo receberá o material necessário, produtos químicos, solventes, vidrarias, para o preparo da solução de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ e para a determinação do teor de ferro em minério.

2.2 Produtos químicos, vidrarias e equipamentos necessários

2.2.1 Por grupo de trabalho

➤ **Vidrarias**

- ✓ Béquer de 50 mL.
- ✓ Balão volumétrico de 250,00 mL
- ✓ Bureta de 25,00 mL.
- ✓ Provetas de 50,0 mL.
- ✓ Erlenmeyer de 250 mL
- ✓ Bastão de vidro.

➤ **Produtos Químicos**

- ✓ Dicromato de potássio.
- ✓ Cloreto de estanho.
- ✓ Cloreto de mercúrio.
- ✓ Solução de Zimmermann- Reinhardt.
- ✓ Ácido clorídrico concentrado
- ✓ Dimetilaminassulfonato de bário

➤ **Equipamentos**

- ✓ Balança analítica

2.3 Planejamento para o preparo de 250,0 mL de solução de dicromato de potássio aproximadamente 0,0167 mol L⁻¹

Antes de se iniciar propriamente o preparo de uma solução, é necessário que a quantidade do soluto a ser utilizada seja corretamente determinada.

2.3.1  **Cálculo da massa do soluto**

Inicialmente devemos calcular a massa do soluto, dicromato de potássio, K₂Cr₂O₇, necessária para prepararmos a solução. Sabendo que a massa molar do dicromato de potássio é 294,18 g mol⁻¹, determine a massa necessária deste sal para preparar a solução desejada.

2.3.2 Preparo da solução

A massa do sal calculada no item anterior deve ser pesada em uma balança analítica e transferida para um béquer para dissolução. Após completa dissolução a solução deverá ser transferida quantitativamente para um balão volumétrico de 250,00 mL e o volume completado com água destilada.

Atenção: O dicromato de potássio é padrão primário e, portanto, antes de ser usado deve ser secado a 150 -160 °C durante 2 horas e resfriado em dessecador.

2.3.3 Procedimento

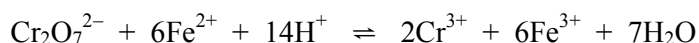
1. Pese, em balança analítica, uma massa de dicromato de potássio próxima da massa calculada no item 2.3.1 desta seção.
2. Transfira a massa pesada para um béquer de 50 mL. Adicione ao sólido uma quantidade de água destilada suficiente para dissolvê-lo inteiramente.
3. Transfira quantitativamente a solução para um balão volumétrico de 250,00 mL e complete o volume até a marca com água destilada. Homogenize a solução.
4. Transfira a solução preparada para um frasco.
5. Em função da massa pesada, calcule a concentração da solução em mol L⁻¹.
6. Rotule o frasco, indicando o nome do sal, a concentração da solução e a data do preparo da solução.

2.4 Planejamento para a determinação de ferro em minério de ferro com solução de dicromato de potássio 0,0167 mol L⁻¹

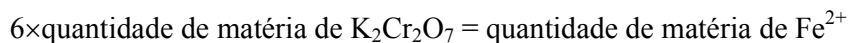
Antes de se iniciar propriamente a determinação, é necessário que a quantidade a quantidade da amostra a ser utilizada seja corretamente determinada, bem como as demais condições da análise.

As etapas de abertura e pré-redução da amostra são idênticas às da determinação permanganométrica de ferro em minério (sub-seção 2.3 da aula 11). Como o dicromato não oxida o íon cloreto, não é necessária a adição de solução de sulfato de manganês(II), portanto a solução de Zimmermann-Reinhardt é substituída por uma mistura ácida de H₂SO₄ 1:8 e H₃PO₄, para acidificar o meio e eliminar a coloração amarela dos íons ferro(III) formados durante a titulação, respectivamente.

A reação de titulação será:



No ponto de equivalência:



O indicador usado será uma solução sólida de difenilaminassulfonato de bário a 1% m/m em sulfato de sódio, que se apresenta incolor na forma reduzida e violeta na forma oxidada.

2.4.1. Procedimento 1

1. Pese, com exatidão e em triplicata, cerca de 0,1 g de minério seco e transfira, quantitativamente, para erlenmeyer de 250 mL.

2. Adicione cerca de 10 mL de ácido clorídrico concentrado e algumas gotas de solução de cloreto de estanho(II).
3. Aqueça até completa solubilização da amostra. Deve restar apenas um resíduo branco (sílica).
4. Adicione, à quente, gota a gota, a solução de cloreto de estanho(II) até total descoloração.
5. Adicione cerca de 30 mL de água destilada.
6. Adicione, na solução fria, 10,0 mL de solução 5% m/v de cloreto de mercúrio(II). Se ficar cinza, desprezar e recomeçar todo o processo.
7. Adicione 20,0 mL de solução da mistura de ácidos.
8. Adicione uma pitada da solução sólida a 1% m/m de difenilaminassulfonato de bário.
9. Titule com a solução padrão de dicromato de potássio até o aparecimento da coloração violeta.
10. Calcule a porcentagem m/m de Fe^+ no minério para cada alíquota titulada e a média das porcentagens m/m obtidas para o ferro na amostra de minério analisada. Calcule também, o desvio padrão e o intervalo de confiança (pelo teste de Student) para 95% de confiança. Expresse o seu resultado em termos da média da concentração, desvio padrão e o intervalo de confiança obtido.

2.4.2. Procedimento para dissolução do minério de ferro

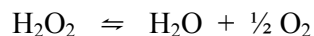
1. Pese 2,5 g de minério.
2. Adicione 40 mL de HCl e 20 gotas de cloreto de estanho(II).
3. Aquecer até total dissolução do minério ou até que só restem partículas brancas (SiO_2), tomando o cuidado para não levar a secura.
4. Se necessário, adicione mais 10 mL de ácido clorídrico.
5. Filtre em papel de filtro faixa preta
6. Transfira, quantitativamente, para um balão volumétrico de 250,00 mL.
7. Complete com água destilada.

2.4.3. Procedimento 2

1. Pipete 10,00 mL da solução de minério de ferro e transfira, quantitativamente, para erlenmeyer de 250 mL.
2. Adicione cerca de 10 mL de ácido clorídrico concentrado e algumas gotas de solução de cloreto de estanho(II).
3. Aqueça até completa solubilização da amostra. Deve restar apenas um resíduo branco (sílica que não é solúvel em ácido clorídrico).
4. Adicione, à quente, gota a gota, a solução de cloreto de estanho(II) até total descoloração.
5. Adicione cerca de 30 mL de água destilada.
6. Adicione, na solução fria, 10,0 mL de solução 5% m/v de cloreto de mercúrio(II). Se ficar cinza, despreze e recomece todo o processo.
7. Adicione 20,0 mL de solução da mistura de ácidos.
8. Adicione uma pitada da solução sólida a 1% m/m de difenilaminassulfonato de bário.
9. Titule com a solução padrão de dicromato de potássio até o aparecimento da coloração violeta.
10. Calcule a porcentagem m/m de Fe^+ no minério para cada alíquota titulada e a média das porcentagens m/m obtidas para o ferro na amostra de minério analisada. Calcule também, o desvio padrão e o intervalo de confiança (pelo teste de Student) para 95% de confiança. Expresse o seu resultado em termos da média da concentração, desvio padrão e o intervalo de confiança obtido.

3. Autoavaliação

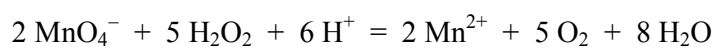
A água oxigenada é comercializada tendo a sua concentração expressa em volumes, que corresponde ao volume de oxigênio, nas CNTP, liberado por volume de solução. Essa associação é feita considerando a reação de decomposição da água oxigenada.



Assim, a água oxigenada a 10 volumes libera 10 mL de O_2 por mL de solução. A concentração da água oxigenada pode ser expressa nas unidades usuais como g L^{-1} ou mol L^{-1} .

A concentração da água oxigenada pode ser determinada usando o permanganato de potássio como agente oxidante, considerando que o peróxido de hidrogênio ocupa uma posição intermediária na tabela de potenciais eletroquímicos e, portanto, pode se comportar tanto como agente oxidante quanto como agente redutor.

Na reação com o permanganato de potássio, o peróxido se comporta como agente redutor e a reação ocorre em meio ácido segundo a equação:



Com base nessas informações elabore um planejamento para a determinação da concentração real de uma água oxigenada a 10 volumes adquirida no comércio.

Aula 13

Análise Gravimétrica

Meta

Determinação do teor de níquel a partir do complexo formado de dimetilglioximato de níquel

Objetivos

Ao final desta aula, o aluno deverá ser capaz de:

- Conhecer os métodos de precipitação em uma análise gravimétrica.
- Conhecer as propriedades da forma precipitada.
 - Conhecer as propriedades da forma pesada.
- Conhecer o método de volatilização.
- Escolher adequadamente as vidrarias e equipamentos a serem utilizados.
- Expressar corretamente a porcentagem de níquel a partir do complexo formado de dimetilglioximato de níquel levando em conta o tratamento estatístico adequado.

1. Introdução

Análise gravimétrica ou gravimetria é o nome dado à análise por uma pesagem de um precipitado ou de um resíduo de uma decomposição. Os processos gravimétricos foram o suporte das análises químicas de minérios e materiais industriais dos séculos XVIII e XIX. Esses processos são muitos enfadonhos para serem usados hoje em dia. Todavia, quando é aplicável, a gravimetria ainda é um dos métodos analíticos mais exatos. Os padrões comerciais usados para calibrar nossos instrumentos mais elaborados são frequentemente oriundos de processos titulométricos ou gravimétricos. Numa análise gravimétrica devem ser controladas para precipitar seletivamente apenas uma espécie. As substâncias potencialmente interferentes devem ser retiradas antes da análise. Os métodos gravimétricos podem ser classificados em:

- Métodos de precipitação
- Métodos de volatilização

1.1 Métodos de precipitação

É um método em que um determinado peso de amostra da espécie desejada é dissolvido adequadamente (em ácidos ou com fundentes) e a espécie a ser determinada é precipitada como um composto pouco solúvel (ou como elemento livre). O precipitado é filtrado, lavado, calcinado e pesado.

1.1.1 Precipitação

A operação mais importante do método é a precipitação. O resultado depende consideravelmente da escolha do agente precipitante, do excesso do precipitante usado e das condições de precipitação. O precipitante deve ser, tanto quanto possível, específico. Não sendo possível, a espécie desejada deve ser previamente separada ou as condições ajustadas para que não haja interferência na precipitação.

Um precipitado se forma quando a solução fica supersaturada em relação a uma dada substância. A precipitação implica em dois processos: a nucleação, que é a formação de um agregado estável de íons e o crescimento das partículas, que é a deposição de íons sobre os núcleos formados. Os dois processos dependem da supersaturação da solução. Quando esta é mantida baixa são produzidos poucos núcleos, os quais crescerão em contato com a solução supersaturada, formando cristais grandes, os quais são mais puros e mais fáceis de serem filtrados. Portanto, deve-se manter a supersaturação baixa, o que se consegue observando as seguintes técnicas:

- realizar a precipitação com soluções diluídas;
- adicionar muito lentamente o precipitante, especialmente no início da precipitação, com agitação vigorosa, para evitar uma condição local altamente supersaturada, na qual a corrente de precipitante entra primeiro que a do constituinte de análise;
- agitar a solução continuamente para evitar supersaturações locais altas;
- efetuar a precipitação a quente para aumentar a solubilidade e assim diminuir a supersaturação;
- se possível, efetuar a precipitação em solução homogênea, pois a precipitação é formada lentamente por uma reação química.

Portanto, o produto ideal de uma análise gravimétrica deve ser insolúvel, facilmente filtrável, muito puro e deve possuir uma composição conhecida. Embora poucas substâncias reúnam todos esses requisitos, técnicas apropriadas podem auxiliar na otimização das

propriedades dos precipitados gravimétricos. Por exemplo, a solubilidade de um precipitado geralmente é diminuída pelo resfriamento da solução.

1.1.2 Filtração

A filtração é outra operação importante e é geralmente tediosa. Vários meios filtrantes são usados, mais comum é o papel de filtro. O papel de filtro quantitativo contém quantidades muito pequenas de matéria mineral e quando são queimadas, deixam muito pouca cinza. A quantidade de cinza residual é deixada na caixa e é usualmente negligenciada. Os papéis de filtro são feitos com diferentes porosidades para serem usados de acordo com a granulometria do precipitado. Para precipitados gelatinosos usa-se papel rápido (faixa preta) e para precipitados cristalinos usa-se papel denso (faixa azul).

1.1.3 Lavagem

O objetivo da lavagem é remover impurezas adsorvidas e o líquido-mãe que permeia o precipitado. A composição do líquido de lavagem depende do precipitado. Ele pode ser a água, a solução do precipitante, pode ser uma solução de um eletrólito para evitar a peptização ou pode conter uma substância que evite a hidrólise do precipitado. A peptização pode resultar na perda de produto através do filtro. O eletrólito usado para a lavagem deve ser volátil, de forma que ele saia durante a secagem. Em qualquer caso, usa-se pequenas porções de cada vez e deve-se ter o cuidado de arrastar todas as partículas do precipitado do frasco de precipitação e do bastão para o interior do filtro.

1.1.4 Calcinação

A etapa que antecede a pesagem é a calcinação. Entretanto, muitos precipitados sofrem transformações químicas durante a calcinação o que conduz à diferenciação entre a forma precipitada e a forma de pesagem. A forma precipitada é o nome dado ao precipitado formado pela ação do precipitante na solução e a forma de pesagem (forma pesada) é o nome dado à substância que é pesada para a determinação do resultado final. Tanto a forma precipitada como a forma pesada devem possuir propriedades adequadas que as tornem úteis na análise gravimétrica.

1.2 Propriedades da forma precipitada

1.2.1 Solubilidade

A forma precipitada (o precipitado) deve ter uma solubilidade suficientemente baixa para que a precipitação seja quantitativa. Desta forma, a pequena quantidade perdida por solubilidade não afetará o resultado da análise.

1.2.2 Pureza

Quando um precipitado é formado em solução, ele arrasta impurezas constituídas de compostos normalmente solúveis. As impurezas *adsorvidas* estão ligadas na superfície de um cristal. As impurezas *absorvidas* (dentro do cristal) são classificadas como *inclusões* ou *oclusões*. Inclusões são íons de impurezas que ocupam aleatoriamente sítios no retículo cristalino ocupados normalmente pelos íons pertencentes ao cristal. As inclusões são mais prováveis quando o íon da impureza possui um tamanho e carga semelhantes aos de um dos íons que pertence ao produto. As oclusões são bolsões de impurezas que estão literalmente retidos no interior do cristal em crescimento.

As impurezas adsorvidas e as absorvidas (oclusas e inclusas) são chamadas de **co-precipitado**. Ou seja, a impureza é precipitada junto com o produto desejado, mesmo que a solubilidade da impureza não tenha sido ultrapassada. A co-precipitação tende a ser pior em precipitados coloidais (que têm uma grande área superficial), como o BaSO_4 , o $\text{Al}(\text{OH})_3$ e o $\text{Fe}(\text{OH})_3$. O precipitado deve ter, pois, uma estrutura tal que permita a remoção eficiente das impurezas: que usualmente é feita por lavagem. Os precipitados que arrastam menor quantidade de impurezas e são facilmente purificados são os precipitados constituídos de cristais relativamente grandes. Os precipitados amorfos, especialmente os gelatinosos, arrastam consideráveis quantidades de impurezas difíceis de serem removidas. Até mesmo quando se forma um precipitado em estado puro, as impurezas podem ser retidas no produto enquanto ele permanece no fluido mãe. Isto é chamado de **pós-precipitação** e envolve normalmente uma impureza supersaturada que não se cristaliza facilmente.

1.2.3 Filtração

Como já falamos, a etapa mais tediosa em um método gravimétrico é a filtração, cuja velocidade depende do tamanho das partículas do precipitado. Precipitados constituídos de partículas grandes são muito convenientes porque eles dificilmente bloqueiam os poros do

meio filtrante. Precipitados amorfos ou gelatinosos ou constituídos de pequenos cristais são filtrados muito lentamente.

1.2.4 Composição

A forma precipitada deve ser de composição química perfeitamente definida ou deve ser facilmente transformada num composto de composição definida. Somente desta forma é possível calcular a percentagem da espécie na amostra a partir do peso obtido na análise.

1.3 Propriedade da forma pesada

1.3.1 Composição

A composição da forma pesada deve corresponder exatamente à sua fórmula química, uma vez que o cálculo depende dela. Para atender a isto, muitas vezes a forma precipitada (nem sempre de composição definida) é transformada de modo a obter um composto de composição definida.

1.3.2 Estabilidade

A forma pesada deve possuir estabilidade química adequada, isto é, não deve sofrer transformação rápida na sua composição por absorção de água, gás carbônico ou por oxidação ou redução, ou ainda por decomposição a temperaturas mais elevadas. Esta propriedade não faz a determinação impossível, mas envolve uma série de precauções que complicam a análise.

1.3.3 Peso do mol

É conveniente que o peso de mol da forma pesada seja tão grande quanto possível (ou que o conteúdo da espécie a ser determinada seja tão pequeno quanto possível), para que pequenos erros de operação (pesagem, perda por solubilidade) tenham pequeno efeito no resultado final da análise.

1.4 Método de Volatilização

Este método é usado quando um ou mais componentes da amostra é volátil ou pode ser transformado num composto volátil.

O método de volatilização direto é aquele no qual a substância volátil é absorvida num dado meio e o ganho de peso do último é anotado. O método é específico se não houver outro componente volátil. Por exemplo, a água em sólidos pode ser determinada aquecendo-se a amostra a uma temperatura adequada e recolhendo a água de volatilização em perclorato de magnésio, $Mg(ClO_4)_2$; mesmo se CO_2 for volatilizado simultaneamente, ele não interferirá pois não será absorvido pelo perclorato de magnésio. O CO_2 de carbonatos e bicarbonatos pode ser analisado se recolhido em cal sodada após prévia absorção do vapor de água.

O método de volatilização indireto (por diferença) consiste em pesar o resíduo após a volatilização; a substância volatilizada ou a remanescente é determinada por diferença. É o método mais comum e de grande importância na determinação da umidade e do conteúdo de SiO_2 presente no resíduo insolúvel resultante da abertura de minérios.

2. Parte Experimental

2.1 Planejamento do procedimento experimental

Antes de se iniciar propriamente a execução dos trabalhos práticos é necessário decidir quais as vidrarias e equipamentos corretos que devem ser utilizados.

É desejável que os trabalhos sejam realizados com grupos de no máximo quatro (4) alunos. Cada grupo receberá o material necessário, produtos químicos, solventes, vidrarias, para a realização da prática.

2.2 Produtos químicos, vidrarias e equipamentos necessários

2.2.1 Por grupo de trabalho

➤ Vidrarias

Bastão de vidro

Béquer de 500 mL e 100 mL

Balões volumétricos de 250,0 mL e 1000,0 mL

Bureta de 25,00 mL

Funil

Proveta de 25 mL

Vidro de relógio

2.2.2 No laboratório

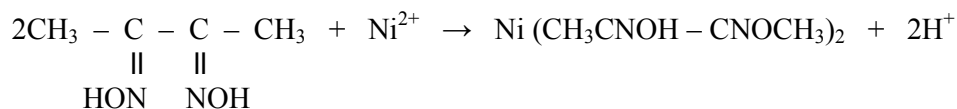
- Produtos Químicos
 - Solução aquosa de ácido clorídrico, HCl 1:1
 - Solução alcoólica a 1% de dimetilglioxima
 - Solução diluída de amônia
 - Solução de nitrato de prata 0,1 mol L⁻¹

- Equipamentos
 - Balança analítica
 - Chapa elétrica
 - Estufa
 - Banho-maria

- Outros materiais
 - Conta-gotas
 - Papel de filtro faixa preta

2.3 Determinação de níquel como dimetilglioximato de níquel

O níquel é precipitado a quente por adição de uma solução alcoólica de dimetilglioxima em meio amoniacal:



O precipitado é lavado com água fria, filtrado em papel de filtro faixa preta, secado em estufa a 110-120 °C e pesado.

2.3.1 Procedimento

1. Pese com exatidão 0,25 g de sulfato de níquel heptaidratado (ou uma massa de outro sal que contenha de 0,03 a 0,05 g de Ni).
2. Transfira para um béquer de 400 mL, dissolva em água, adicione cerca de 5 mL de HCl 1:1 e dilua para 200 mL.
3. Aqueça a 70-80 °C e adicione cerca de 25 mL de solução alcoólica a 1% de dimetilglioxima.

4. Adicione solução diluída de amônia, gota a gota, com agitação constante até um ligeiro excesso.
5. Coloque a solução em banho-maria por 25 minutos. Deixe esfriar.
6. Pese com exatidão, uma folha de papel de filtro faixa preta e coloque-a no funil.
7. Filtre a solução fria e lave o precipitado com água fria até completa eliminação de cloreto (teste com solução de AgNO_3).
8. Seque o papel com o precipitado na estufa a 110-120 °C por 45-50 minutos.
9. Resfrie ao ar e pese o papel com o precipitado.
10. Calcule a percentagem de Ni na amostra.

3. Autoavaliação

1. Que massa de amostra se deve medir para que cada mg de $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ represente 0,05 % de MgO na amostra?
2. Uma amostra de 0,812 g foi dissolvida e o Fe e o Al presentes foram precipitados e calcinados obtendo-se 0,140 g de uma mistura de Fe_2O_3 e Al_2O_3 . Este resíduo foi novamente calcinado em presença de H_2 . O Al_2O_3 não se alterou mas o Fe_2O_3 converteu-se em Fe. O peso foi de 0,120 g. Calcular a % de Fe e a % de Al na amostra original.