

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
CAMPUS DE BOTUCATU
INSTITUTO DE BIOCÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA E BIOQUÍMICA

ROTEIROS DE AULAS PRÁTICAS
DISCIPLINA DE QUÍMICA ANALÍTICA QUANTITATIVA

Celso Augusto Fessel Graner (*in memoriam*)

Engenheiro Agrônomo

Doutor em Ciências

Professor Livre-docente de Química Analítica

Roque Tamburini Jr.

Farmacêutico e Bioquímico

Doutor em Ciências

BOTUCATU

2013

Prefácio

A primeira edição destes Roteiros de Aulas Práticas surgiu em 1989 com o objetivo de aprimorar as aulas práticas da disciplina de Química Analítica ministrada nos cursos de Engenharia Agrônômica, Engenharia Florestal, Medicina Veterinária e Zootecnia, deste *campus*. Os roteiros usados até então foram revistos, envelopados em plástico transparente e constituídos num conjunto único para colocação em pastas plásticas de dimensões 25 x 34 cm, que se integraram aos outros materiais do laboratório de aulas práticas do Departamento de Química do Instituto de Biociências de Botucatu.

Foi um sucesso, já que conseguimos:

- a. Eliminar os serviços praticamente semanais de datilografia, reprodução, montagem e consequente liberação do pessoal envolvido em outras tarefas;
- b. Padronizar a programação semestral de aulas práticas, deixando o pessoal técnico previamente informado das necessidades semanais de tais aulas;
- c. Uniformizar a linguagem, do enfoque e dos procedimentos da primeira até a última aula.

Passados mais de três anos, tais roteiros foram revistos, algumas das práticas foram excluídas para inclusão de outras, o formato das pastas foi diminuído para 19 x 24 cm para ocupar menos espaço no balcão de serviço, os originais foram obtidos em computador para facilitar futuras revisões, foram incluídas tabelas (massas atômicas, de constantes de ionização de ácidos e bases, de soluções tampões, etc.) e a relação de materiais permanentes nos locais de trabalho nas bancadas. Além disso, para cada aula prática há indicação de como recolher, tratar e dispor de seus resíduos, no sentido de preservar o ambiente da eventual agressão química. Vale dizer, a edição de 1989 foi melhorada em muitos aspectos. Em 2012, os roteiros foram atualizados.

Chegamos a um conjunto harmônico, sequencial e elástico de práticas de laboratório de Química Analítica Quantitativa, envolvendo a gravimetria, as volumetrias de neutralização, precipitação, complexação e oxidorredução, além das instrumentais de potenciometria e colorimetria. Visamos incluir o essencial da Química Analítica Quantitativa para curso de natureza biológica, face a uma disciplina de quatro créditos, quatro horas semanais de aula, com no mínimo 60h semestrais, com aproximadamente 3/5 de aulas práticas.

Os autores solicitam e agradecem antecipadamente pelas críticas e sugestões ao material.

Sumário

Prefácio

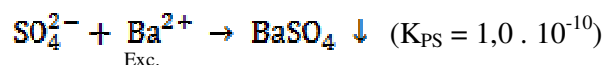
| | | |
|--------------|---|-----------|
| 1.0.0 | Análise gravimétrica ou Gravimetria..... | 04 |
| 1.1.0 | Determinação de enxofre-sulfato como sulfato de bário..... | 04 |
| 2.0.0 | Análise volumétrica ou Volumetria..... | 07 |
| 2.1.0 | Volumetria de neutralização | 07 |
| 2.1.1 | Preparo e padronização de soluções diluídas de ácidos e bases..... | 11 |
| 2.1.2 | Determinação de nitrogênio amoniacal pelo método de Kjeldahl (titulação por retorno)..... | 14 |
| 2.2.0 | Volumetria de complexação ou Complexometria..... | 18 |
| 2.2.1 | Determinação de cálcio e de magnésio em mistura pelo EDTA..... | 18 |
| 2.3.0 | Volumetria de oxidorredução..... | 21 |
| 2.3.1 | Permanganimetria: determinação de peróxido de hidrogênio (água oxigenada)..... | 21 |
| 2.3.2 | Tiosulfatometria ou iodometria: determinação de hipoclorito (cloro ativo)..... | 26 |
| 3.0.0 | Análise espectroscópica ou Espectroscopia..... | 30 |
| 3.1.0 | Espectrofotometria/colorimetria de soluções no visível: determinação de fósforo pelo método do ácido vanadomolibdicofosfórico..... | 30 |
| 4.0.0 | Métodos eletroanalíticos: potenciometria..... | 35 |
| 4.1.0 | Potenciometria e titulometria da acidez: determinação de ácido fosfórico em refrigerantes tipo Cola..... | 35 |

1.0.0 Análise gravimétrica ou Gravimetria

1.1.0 Determinação de enxofre-sulfato como sulfato de bário

Fundamento e outras considerações

O fundamento desta determinação é a precipitação do enxofre, na forma de íon sulfato, por excesso de íons bário (II), na forma de sulfato de bário, conforme a equação:



O precipitado é separado por filtração, lavado, seco ou calcinado, e tarado como sulfato de bário, de cuja massa obtém-se a massa e o teor ou de enxofre ou de sulfato na amostra analisada.

Costuma-se fazer a precipitação em meio ácido para evitar as formações de carbonato, cromato e fosfato de bário, insolúveis em meio neutro, eventualmente presentes no sistema e, conseqüentemente, contaminantes e interferentes. O excesso de bário, através do efeito do íon comum, minimiza o erro devido á maior solubilidade do sulfato de bário em tal condição. Outrossim, a acidez do meio, associada a uma precipitação a quente, com soluções diluídas e tempo de digestão do precipitado, leva à formação de cristais maiores e mais puros, facilitando a filtração e lavagem dos mesmos.

A filtração pode ser:

- a) por cadinhos com camada filtrante de amianto ou com placa porosa de vidro sinterizado, previamente tarados, para secagem a 110°C;
- b) por papel de filtro, para posterior incineração a 800°C-900°C, em cadinho também previamente tarado: aqui, a calcinação do papel de filtro deve ser cuidadosa, inicialmente a baixa temperatura e com livre acesso de ar para que o mesmo se inflame, o que provocaria a redução do enxofre-sulfato a enxofre-sulfeto, e a conseqüente perda de massa do resíduo final, que deve ser exclusivamente de sulfato de bário.

Materiais:

- a. Amostra: sistema contendo sulfato solúvel, com teor de enxofre aproximadamente conhecido.
- b. Reativos:
 - i. ácido clorídrico (HCl p.a.), solução concentrada: 1ℓ, na capela de exaustão de gases.

- ii. solução 0,2 mol/l de cloreto de bário: dissolver 50g de cloreto de bário dihidratado ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, p.a.), com água destilada suficiente para 1 l de solução. Conservar em frasco de vidro, e distribuir 500 ml por bancada.
 - iii. solução 0,05 mol/l de nitrato de prata: dissolver 8,5g de nitrato de prata (AgNO_3 , p.a.), com água destilada suficiente para 1 l de solução. Conservar em frasco de vidro âmbar, e distribuir em frascos conta-gotas, 2 por bancada.
- c) Outros materiais:
- i. De uso geral: balança analítica, ou de prato externo com precisão mínima de 1mg; chapa aquecedora ou banho-maria com termostato; mufla com termostato; dessecador grande; luvas de asbesto; pinça grande (para cadinho para uso na mufla); pinça pequena para cadinho (para uso no dessecador/balança); papel de filtro qualitativo (técnico, para treino na confecção de coluna d'água na haste do funil);
 - ii. Por bancada: balão volumétrico de 500ml;
 - iii. Para grupos de 2 alunos: um cadinho médio de porcelana esmaltada (25-30ml de capacidade); 1 triangulo de porcelana com 3cm de lado; 1 béquer com 400ml de capacidade, coberto com vidro de relógio; 1 funil de haste longa, analítico, com 65cm de diâmetro; 1 folha de papel quantitativo de 11cm de diâmetro, de filtração lenta (Ederol nº 4, Whatman nº 42, SS 589 faixa azul, Munktell's OOH lento, ou outro similar);
 - iv. Recipiente único para resíduos em solução.

Procedimento

O procedimento foi ajustado para a acidez em ácido clorídrico na fase de precipitação situar-se em torno de 0,05mol/l, e para massa de resíduo final (sulfato de bário) de cerca de 0,8g.

- a) Cuidadosamente, evitando perdas por projeção ou respingo, dissolver a amostra contida no béquer com cerca de 200ml de água destilada;
- b) Transferir quantitativamente a solução obtida para o balão volumétrico, lavando o béquer e o funil usado para transferência com varias porções de água destilada, e recolhendo essa água no balão;
- c) Acrescentar cerca de 20ml de solução concentrada de ácido clorídrico ao conteúdo do balão, completando o balão até a marca, e homogeneizar: anotar o tipo de amostra e a massa contida na mesma. Essa solução será usada por todos da bancada;

- d) Transferir alíquota de 25ml da solução de amostra para béquer de 400ml, diluir com 150ml de água destilada e aquecer até próximo da ebulição. Simultaneamente, aquecer também até próximo da ebulição, cerca de 30ml de solução 0,2 mol/l de cloreto de bário;
- e) Cuidadosa e vagarosamente, sob homogeneização constante com bastão de vidro (sem encostar nas paredes do béquer), misturar a solução de cloreto de bário com a solução da amostra, ambas quentes: manter o bastão dentro do béquer, cobri-lo com um vidro e deixar o sistema em repouso por cerca de 1h, a 60°C-70°C, para digestão do precipitado;
- f) Preparar sistema filtrante com o funil de haste longa, analítico, raiado, e papel filtro quantitativo de filtração lenta, inclusive com coluna d'água contínua na haste do funil;
- g) Sem dispensar o bastão de vidro (para conduzir o fluxo), e sem suspender o precipitado, filtrar o sobrenadante;
- h) Quase no final da filtragem, agitar o béquer para suspender o precipitado, e filtrá-lo, lavando o béquer com várias porções de 10ml de água destilada quente. Em seguida, lavar o papel de filtro, com porções de 10ml de água destilada quente, até teste negativo para cloreto no filtrado, com solução 0,05mol/l de nitrato de prata;
- i) Transferir o papel de filtro com o precipitado para o cadinho de porcelana (devidamente tarado e identificado, após aquecimento a cerca de 850°C), e queimá-lo sem que se inflame, apoiado sobre o triangulo de porcelana, com chama do bico de Bünsen. Completar a incineração em mufla, por 30min, a 800°C-900°C;
- j) Deixar a temperatura cair até ~200°C, transferir o cadinho para o dessecador e aguardar o seu resfriamento até temperatura ambiente. Tarar novamente o recipiente e anotar a nova massa;
- k) Calcular a diferença entre as duas massas (tara do cadinho no início e no fim do experimento), fazer os cálculos.

Resíduos químicos da aula

Referem-se ao excesso de solução de amostra (sulfato e amônio em meio ácido clorídrico); à solução-mãe (a que sobrenada o precipitado de sulfato de bário formado, e que contém ácido clorídrico, cloretos de amônio e de bário); algo de cloreto e nitrato de prata, e o resíduo sólido de calcinação (sulfato de bário). Este e as soluções dos resíduos serão recolhidos em um recipiente para posterior precipitação do bário (II) com quantidade estequiométrica de sulfato, e neutralização da solução até pH = 7 com hidróxido de sódio. O

sulfato de bário (precipitado) será armazenado adequadamente, e a solução-mãe será descartada no frasco para resíduos dentro da capela.

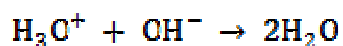
2.0.0 Análise volumétrica ou Volumetria

2.1.0 Volumetria de neutralização

2.1.1 Preparo e padronização de soluções diluídas de ácidos e bases

Fundamento e outras considerações

A volumetria de neutralização compreende uma série de métodos baseados essencialmente na combinação de íons hidroxônio e hidroxila, conforme a equação:



Assim, a concentração de um ácido numa solução pode ser determinada através da titulação da mesma por uma solução padronizada (ou de referência) de uma base. Esta deve estar em uma bureta, de onde é adicionada à solução do ácido contida num erlenmeyer, sendo o ponto final do procedimento evidenciado por um reativo auxiliar, chamado indicador. É claro que a concentração de uma solução de base pode, da mesma forma, ser determinada pela titulação da mesma padronizada de um ácido.

Titulação é a operação característica de análise volumétrica, que consiste na adição de solução de um dos reativos (no caso, solução de ácido ou base) a um volume conhecido da solução do outro reativo (no caso, solução de uma base ou ácido), até a equivalência entre os reagentes, muito proximamente evidenciada pela mudança sutil na cor do indicador.

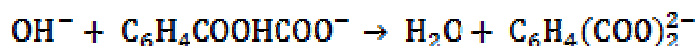
Na volumetria de neutralização, o reativo auxiliar (indicador) é também um ácido ou base de natureza orgânica, fracamente ionizável, e que possui propriedade de mudar sua cor de acordo com a mudança do pH do meio. Essa mudança de cor determina o ponto final do processo, conseqüentemente o volume do reativo consumido, através da graduação da bureta.

Por outro lado, solução padronizada de uma substância qualquer é aquela cuja concentração é exatamente conhecida por ter sido aferida por um processo adequado, por exemplo, titulação com o emprego de padrões primários. Estas são substâncias com determinadas especificações que permitem caracterizá-las como referência: 1- fácil obtenção, purificação e secagem; 2- estabilidade em estado sólido ou em solução; 3- equivalente de massa elevada, etc.

É evidente que soluções de referência podem ser obtidas através de substâncias de padrão primário, sem necessidade de aferição: basta calcular a massa necessária do padrão, pesá-la numa balança de precisão e dissolver ou diluir para o volume exatamente definido, em balão volumétrico.

Preparo e padronização de solução diluída de hidróxido de sódio

O hidróxido de sódio é a base mais comumente usada nos laboratórios. Porém, essa substância já no estado sólido pode conter quantidades apreciáveis de carbonatos e água (adsorvidas ou absorvidas do ambiente), além de outras impurezas. Por isso, a preparação de uma solução diluída de concentração exatamente conhecida dessa base não pode ser feita por simples pesagem de massa calculada e dissolução/diluição a volume pré-estabelecido. O carbonato de sódio é insolúvel em solução concentrada de hidróxido de sódio; portanto, pode-se preparar uma solução diluída dessa base, isenta de carbonato, por diluição conveniente da concentrada seja proximamente conhecida. Uma vez preparada a solução diluída de hidróxido de sódio (com água destilada e isenta de gás carbônico), esta pode ser aferida por meio de um padrão primário, por exemplo, o hidrogenoftalato (ou ftalato ácido) de potássio, substâncias que reagem entre si, conforme a equação:



No ponto de equivalência, a solução final da titulação em questão tem pH alcalino, devido à hidrólise do ânion ftalato. Por isso, o ponto final dessa titulação deve ser evidenciado por um indicador que mude de cor na faixa alcalina do pH, como a fenolftaleína, por exemplo: em $\text{pH} \leq 8,2$ ela é incolor; em $\text{pH} \geq 9,8$ ela é vermelha (rosada).

Materiais

Reativos

- Solução concentrada de hidróxido de sódio, ~19 mol/l: com os devidos cuidados (banho de gelo, vagarosamente, homogeneização constante), dissolver 500g de base (NaOH, p. a.) com 500ml de água destilada. Esta solução deve ser preparada com pelo menos 7 dias de antecedência (para completa precipitação do carbonato contido), armazenada em frasco de polietileno com vedação perfeita. Esta solução é única para todos os alunos; as frações a serem tituladas devem ser tomadas a partir de uma bureta.
- Solução padrão de hidrogenoftalato de potássio com concentração 0,1000 mol/l: pesar 20,4222g de hidrogenoftalato de potássio ($\text{C}_6\text{H}_4\text{COOKCOOH}$, p. a., seco a

120°C por 2h e resfriado/mantido em dessecador), dissolver com água recém-destilada, transferir quantitativamente para balão volumétrico de 1ℓ, completando com água destilada até a marca e homogeneizar. Conservar em frasco de vidro, e distribuir 2ℓ por bancada.

- c. Solução indicadora de fenolftaleína: dissolver 0,5g de fenolftaleína p. a. com 50ml de álcool etílico p. a. e diluir com 50ml de água recém-destilada. Caso apresente turvação ou precipitado, filtrar com papel de filtração rápida. Conservar em frasco âmbar de perfeita vedação, e distribuir em frascos contagotas, 2 por bancada.

Outros materiais

- d. Conjunto de bureta de 25ml graduada de 0,1ml, garra, suporte de ferro, e um béquer de 50ml. O conjunto é único, para todos os grupos medirem o volume da solução de hidróxido de sódio a diluir;
- e. Balão volumétrico de 1ℓ, um para cada bancada;
- f. Recipiente de vidro ou plástico para todos os resíduos.

Procedimento

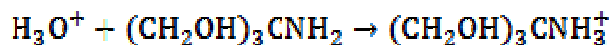
- a. Calcular a diluição da solução ~19 mol/ℓ de hidróxido de sódio para preparar 1ℓ de solução 0,1 mol/ℓ dessa base. Como os dados referentes à concentração da solução concentrada são aproximados, garantir que a solução a ser preparada seja pelo menos 0,1 mol/ℓ, acrescentando 10% do volume de solução concentrada calculado para diluir para 1ℓ;
- b. Para uso de todos os grupos da bancada, preparar a solução diluída de hidróxido de sódio 0,1 mol/ℓ, diluindo o volume calculado da solução concentrada (já acrescido dos 10% de seu valor) a 1ℓ, num balão volumétrico, com água recém-destilada. Homogeneizar;
- c. Individualmente, e com pelo menos 3 repetições, transferir alíquotas de 10ml da solução padrão de hidrogenoftalato de potássio para erlenmeyers de 250ml, e diluir com 25ml de água destilada;
- d. Acrescentar 2 gotas de solução indicadora de fenolftaleína, e titular com a solução diluída de hidróxido de sódio de uma bureta, até cor levemente rosada permanente;
- e. Anotar os volumes obtidos nas 3 titulações, e com a média desses volumes (que não devem diferir mais de 0,1ml entre si), calcular: 1. A concentração

(mol/ℓ) da solução diluída preparada e padronizada; 2. O fator de correção dessa unidade; 3. Como deve ser diluído um volume qualquer de solução padronizada, para torná-la exatamente 0,1 mol/ℓ.

2.1.1 Preparo e padronização de solução diluída de ácido clorídrico

Os ácidos normalmente utilizados em laboratório são comercializados em forma de soluções líquidas concentradas, com concentração aproximada sempre expressa em termos de densidade e título percentual. Nas análises volumétricas, porém, os ácidos são usados em soluções diluídas e padronizadas. O volume de ácido a ser diluído é calculado a partir da densidade e do título percentual.

Substâncias bastante difundidas com padrão primário (ou de referência) na aferição de ácidos são o carbonato de sódio (Na_2CO_3), e o borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$). Uma substância para uso nas padronizações é o (hidroximetil)aminometano [TRIS – $(\text{CH}_2\text{OH})_3\text{CNH}_2$], que reage com ácidos fortes, conforme a equação:



Em função de seu grupo amino, o TRIS se caracteriza como uma monobase fraca ($K_b = 1,2 \cdot 10^{-6}$), cuja curva de titulação com os ácidos fortes caracteriza o ponto de equivalência nas proximidades de $\text{pH} = 4,8$. Um indicador como o vermelho de metilo, por exemplo, que muda na faixa entre $4,2$ (vermelho) $\leq \text{pH} \leq 6,3$ (amarelo) pode ser usado para evidenciar o ponto final da titulação de ácidos fortes.

As vantagens do TRIS em relação aos demais padrões de referência são: grande massa equivalente (121,14 g/eq); não produz gás carbônico nas reações com ácidos fortes; comercialização como padrão primário (pelo menos 99% de pureza) e manutenção simples em laboratório.

Materiais

Reativos

- a. Ácido clorídrico (HCl), solução concentrada: anotar a densidade (g/ml ou kg/l) e o título em %, fornecidos pelo fabricante. Uma única solução, a ser preparada na capela de exaustão, para todos os grupos da bancada. A quantidade de ácido a ser diluída deve ser tomada de uma bureta.
- b. Solução de referência (padrão) de TRIS (hidroximetil)aminometano 0,1000 mol/l: pesar 12,1137g de TRIS [$(\text{CH}_2\text{OH})_3\text{CNH}_2$, p. a., seco a $100^\circ\text{C} - 105^\circ\text{C}$ por 1h, e resfriado, mantido em dessecador], dissolver com água recém-destillada. Transferir quantitativamente para balão volumétrico de 1ℓ, completar com água destilada até a marca e homogeneizar. Conservar em frasco com perfeita vedação e distribuir 2ℓ por bancada.

- c. Solução indicadora de vermelho de metilo: dissolver 0,1g de vermelho de metilo p. a. em 60ml de álcool etílico p. a., diluindo com 40ml de água destilada. Conservar em frasco de vidro âmbar e distribuir em frascos contagotas, 2 por bancada.

Outros materiais:

- d. Conjunto de bureta de 25ml graduada de 0,1ml, garra, suporte de ferro, e um béquer de 50ml. O conjunto é único, para todos os grupos medirem o volume da solução de hidróxido de sódio a diluir;
- e. Balão volumétrico de 1ℓ, um para cada bancada;
- f. Recipiente de vidro ou plástico para todos os resíduos.

Procedimentos:

- a) Calcular como deve ser diluída a solução concentrada de ácido clorídrico (usando a densidade e título fornecidos pelo fabricante) para se preparar 1ℓ de solução 0,1 mol/ℓ. Como os dados referentes à concentração da solução concentrada são aproximados, garantir que a solução a ser preparada seja pelo menos 0,1 mol/ℓ, acrescentando 10% do volume de solução concentrada calculado para diluir para 1ℓ;
- b) Para uso de todos os grupos da bancada, preparar a solução diluída de ácido clorídrico 0,1 mol/ℓ, diluindo o volume calculado da solução concentrada (já acrescido dos 10% de seu valor) a 1ℓ, num balão volumétrico, com água recém-destilada. Homogeneizar;
- c) Individualmente, e com pelo menos 3 repetições, transferir alíquotas de 10ml da solução padrão de TRIS para erlenmeyers de 250ml, e diluir com 25ml de água destilada;
- d) Acrescentar 2 gotas de solução indicadora de vermelho de metilo, e titular com a solução diluída de ácido clorídrico de uma bureta, até cor levemente rosada permanente;
- e) Anotar os volumes obtidos nas 3 titulações, e com a média desses volumes (que não devem diferir mais de 0,1ml entre si), calcular: 1. A concentração (mol/ℓ) da solução diluída preparada e padronizada; 2. O fator de correção dessa unidade; 3. Como deve ser diluído um volume qualquer de solução padronizada, para torná-la exatamente 0,1 mol/ℓ.

Resíduos químicos da aula

Referem-se ao excesso de soluções diluídas de ácido clorídrico, de hidróxido de sódio, de TRIS, de hidrogenoftalato de potássio, e dos indicadores (fenolftaleína e vermelho de metilo). Estas soluções todas podem ser misturadas para neutralização mútua, a serem finalizadas pelo pessoal técnico do departamento, usando mais ácido ou mais base, para despejo no frasco de resíduos nas capelas. Os indicadores são biodegradáveis, portanto podem ser descartados juntamente com os outros resíduos.

2.1.2 Determinação de nitrogênio amoniacal pelo “método de Kjeldahl”/titulação por retorno

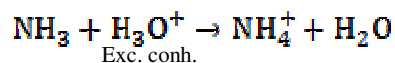
Fundamento e outras considerações

A determinação de nitrogênio amoniacal (ou de outras formas de nitrogênio, desde que reduzidas à forma amoniacal), fundamenta-se:

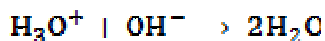
- a. Na sua separação por destilação como amônia (NH₃) da solução fortemente alcalinizada da amostra representada pela equação:



- b. Na retenção de amônia destilada, por borbulhamento em excesso exatamente conhecido de ácido forte, temos a equação:



- c. Na titulação do excesso de ácido forte por solução padronizada de base forte, temos a equação:



A diferença entre o n° de equivalentes de ácido forte (n₁) inicialmente colocado para reter a amônia, e o n° de equivalentes de base forte (n₂) consumido na titulação do excesso de ácido dá o n° de equivalentes (n) da amônia (ou de nitrogênio) originário da amostra, conforme a equação:

$$n = n_1 - n_2$$

No método em questão, a solução ácida no ponto de equivalência, devido à hidrólise do íon amônio presente no meio. Sendo assim, o ponto final da titulação deve ser evidenciado por um indicador que mude de cor na faixa ácida de pH, como o vermelho de metilo [4,2 (vermelho) ≤ pH ≤ 6,3 (amarelo)].

Por outro lado, a técnica de titulação por retorno (também objeto de estudo nesta aula) caracteriza-se por uso de excesso exatamente conhecido de um reagente (no caso, um ácido forte), que é parcialmente consumido pelo analito (no caso, a amônia) e que, finalmente, tem seu excesso titulado por outro que reage com ele (no caso, a base forte).

Materiais

Amostra: material contendo nitrogênio amoniacal, com teor de nitrogênio aproximadamente conhecido, uma porção exatamente medida por bancada.

Reativos

- a. Solução 5 mol/l de hidróxido de sódio: com os devidos cuidados (banho de gelo, vagarosamente, homogeneização constante), dissolver 200g de base (NaOH, técnico) com de água destilada suficiente para 1ℓ. Esta solução deve ser armazenada em frasco de polietileno com vedação perfeita. Distribuir 500ml por bancada.
- b. Solução 0,1000 mol/l de ácido sulfúrico: diluir 6ml de solução concentrada de ácido sulfúrico (H₂SO₄, p. a.; densidade = 1,84 g/ml; título = 95% - 97%) com água recém-destilada suficiente para 1ℓ de solução. Padronizar conforme o procedimento descrito no item 3. Conservar em frasco de vidro, e distribuir 2ℓ por bancada.
- c. Solução 0,25 mol/l de hidróxido de sódio: diluir 15 ml do sobrenadante de uma solução 19 mol/l dessa base com água recém-destilada suficiente para 1 ℓ solução e padronizar com hidrogenoftalato de potássio usando fenolftaleína como indicador (ver aula de preparo e padronização de soluções diluídas de bases). Conservar em frasco de polietileno de perfeita vedação, e distribuir 1ℓ por bancada.
- d. Solução indicadora de vermelho de metilo: dissolver 0,1g de vermelho de metilo p. a. com 60ml de álcool etílico p. a., e diluir com 40ml de água recém-destilada. Conservar em frasco de vidro âmbar, e distribuir em frascos conta-gotas, 2 por bancada.
- e. Solução indicadora de azul de bromotimol: transferir 0,1g do indicador na forma ácida para pequeno gral de porcelana branca, e triturar com o pistilo à medida que adiciona solução 0,01 mol/l de hidróxido de sódio, até a mudança de cor verde para azul (\pm 16ml); diluir com água recém-destilada até 100ml, homogeneizar e conservar em frasco de vidro âmbar e distribuir em frascos conta-gotas, 2 por bancada.

Outros materiais

- f. Balão volumétrico de 500ml, um para cada bancada
- g. Pipeta volumétrica de 50ml, 1 para cada 2 alunos;
- h. Conjunto para destilação da amônia: 1 balão de destilação de 500ml, de fundo redondo; condensador; tubos de borracha para entrada e saída de água de

refrigeração; tampão de borracha para o balão; garras para o balão e condensador; cacos de porcelana previamente aquecidos;

- i. Recipiente de vidro ou plástico para todos os resíduos.

Procedimento

Para padronizar a solução 0,1 mol/l de ácido sulfúrico

Trata-se de padronizar um ácido forte (ácido sulfúrico) com base forte (hidróxido de sódio). Consequentemente, a solução final no ponto de equivalência não apresenta componentes hidrolisáveis; portanto, terá $\text{pH} = 7$, teoricamente. Essa é a razão do uso de azul de bromotimol como indicador, que muda de amarelo ($\text{pH} \leq 6$) para azul ($\text{pH} \geq 7,6$).

- b. Com pelo menos 3 repetições, transferir alíquota de 25ml da solução 0,1 mol/l de ácido sulfúrico para erlenmeyers de 250ml;
- c. Diluir com 50ml de água recém-destilada e acrescentar 5 gotas da solução de azul de bromotimol. Homogeneizar;
- d. Titular com a solução de 0,25 mol/l padronizada de hidróxido de sódio (na bureta), até cor azul;
- e. Acrescentar 4 gotas de solução indicadora de fenolftaleína, e titular com a solução diluída de hidróxido de sódio de uma bureta, até cor levemente rosada permanente;
- f. Anotar os volumes consumidos nas 3 titulações, e com a média desses volumes (que não devem diferir mais de 0,1ml entre si), calcular o fator de correção, que corrige a concentração aproximada (ou aparente) da solução de ácido sulfúrico, por meio da expressão:

$$f_a = 0,05 \cdot f_b \cdot \bar{V}_b$$

Para determinar o nitrogênio da amostra

- d. Com cuidado, dissolver a amostra contida no béquer fornecido ao grupo do balcão, com cerca de 200ml de água destilada;
- e. Transferir quantitativamente a solução obtida para balão volumétrico de 500ml, lavando o béquer com água destilada; completar com água destilada até a marca e homogeneizar;
- f. Anotar o tipo de amostra e a massa utilizada na mesma. Esta solução será única para todos da bancada;

- g. Transferir alíquota de 50ml da solução padronizada 0,1 mol/l de ácido sulfúrico para erlenmeyer de 250ml. Colocar junto 2 gotas de solução indicadora de vermelho de metilo;
- h. Montar um conjunto de destilação e colocar o erlenmeyer com a solução de ácido sulfúrico na saída do conjunto, mergulhando a extremidade deste na solução;
- i. Transferir alíquota de 25ml da solução de amostra para o balão de destilação, e diluir o sistema com 200ml da água recém-destilada. Colocar junto alguns cacos de porcelana (para manter a ebulição tranquila) e 20ml de solução 5 mol/l de hidróxido de sódio;
- j. Tampar imediatamente com perfeita vedação o balão de destilação, e iniciar o aquecimento com o bico de Bunsen, para destilar cerca de 100ml do conteúdo do balão;
- k. Suspender a extremidade do condensador da solução do erlenmeyer, destilar por mais 5min, e interromper o aquecimento;
- l. Titular o conteúdo do erlenmeyer com a solução padronizada 0,25 mol/l de hidróxido de sódio (na bureta) até mudar a cor do indicador para amarelo;
- m. Anotar o volume consumido e calcular: 1. A pureza da amostra; 2. O teor de nitrogênio, expresso como N e como NH_4^+ .

Resíduos químicos da aula

Referem-se ao excesso de soluções diluídas de íons amônio, sódio e sulfato, provenientes da amostra/soluções de ácido sulfúrico e hidróxido de sódio. Estas soluções todas podem ser misturadas para neutralização mútua, a serem finalizadas pelo pessoal técnico do departamento, usando mais ácido ou mais base, para despejo no frasco de resíduos nas capelas. Os indicadores são biodegradáveis, portanto podem ser descartados juntamente com os outros resíduos.

2.2.0 Volumetria de complexação ou complexometria

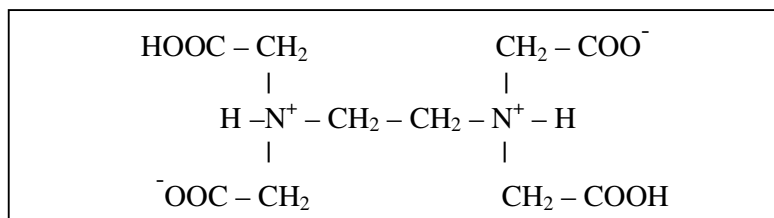
2.2.1 Determinação de cálcio e magnésio em mistura pelo EDTA

Fundamento e outras considerações

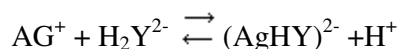
A volumetria de complexação se fundamenta nas reações de formação de complexos entre íons metálicos e outros íons ou moléculas. Estes outros íons ou moléculas atuam como bases de Lewis (doadores de pares de elétrons) que realizam ligações coordenadas com os íons metálicos que, por sua vez, atuam como ácidos de Lewis (receptores de pares de elétrons).

Os agentes complexantes são chamados de ligantes (representados por L), podendo ser mono, di, tri, etc. dentados, conforme a quantidade de ligações químicas que são capazes de formar com íons metálicos: nesse contexto, p. ex.: a amônia é um ligante monodentado e o EDTA é um ligante hexadentado.

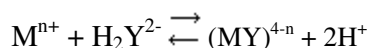
Atualmente os agentes complexantes em uso são quase que exclusivamente ácido aminopolicarboxílicos, como o EDTA (ácido etilenodiaminotetraacético e seus correlatos); o mais importante deles é o EDTA, um ácido tetracarboxílico:



Nessa forma, que podemos representar por H_4Y , é uma substância pouco solúvel em água; por isso, a forma mais usada do EDTA é a do seu sal dissódico di-hidratado, representado por $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Através do ânion H_2Y^{2-} , o EDTA forma complexos/quelatos do tipo 1:1 (1 ânion ligante para 1 íon metálico) com os mais diferentes íons metálicos, independente de seu número de oxidação:



Entre o ligante e o íon metálico forma-se um complexo em reação reversível tanto mais estável quanto maior for sua constante de estabilidade ou de formação, definida na equação genérica:



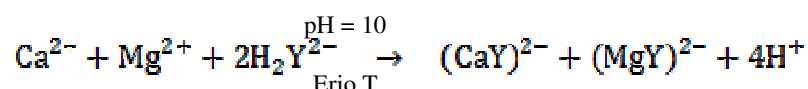
A constante de estabilidade é dada pela expressão:

$$K = \frac{[(MY)^{n-4}] \cdot [H^+]^2}{[M^{n+}] \cdot [H_2Y^{2-}]}$$

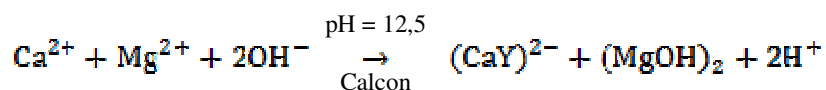
Como se observa, íons hidrogênio são liberados na reação de complexação dos íons metálicos pelo EDTA e, por isso, podem influir na formação dos complexos. Assim, as titulações envolvendo o EDTA são, na maioria das vezes, conduzidas em meio alcalino: os íons hidroxila consomem os íons hidrogênio liberados na complexação, deslocando favoravelmente as reações para a direita, no sentido da formação do complexo envolvido.

Por outro lado, as reações de complexação empregam os chamados “indicadores metalocrômicos” para evidenciar o ponto final das titulações complexométricas. Tais indicadores são também ligantes, coloridos, que formam complexos de cor diferente com os íons metálicos em determinada faixa de pH, porém sempre menos estáveis que os respectivos complexos com o EDTA ou correlatos. Assim, o complexo colorido metal/indicador é destruído pela transferência do metal para o complexo EDTA-metal. O ponto final da titulação será evidenciado pela mudança de cor do meio (indicador complexado para livre).

As determinações de cálcio e magnésio em mistura pelo EDTA é de uso corrente, muito difundida, dada a importância desses metais para os sistemas biológicos. Os resultados são satisfatórios, além de ser simples e rápido. Fundamentam-se numa associação de titulações em dois valores de pH e dois indicadores. Na primeira titulação, o EDTA titula ambos os cátions em meio tamponado a pH = 10, e na presença de negro de eriocromo (Erio T) como indicador, temos a equação:



em que o nº de mols de EDTA corresponde à SOMA do nº de mols de cálcio e magnésio. Na segunda titulação, o pH = 12,5, para precipitar o magnésio e, na presença de azul negro de eriocromo R (calcon), o EDTA titula somente o cálcio, conforme a equação:



em que o nº de mols de EDTA corresponde apenas ao nº de mols de cálcio. A DIFERENÇA entre os nº de mols de EDTA das duas titulações corresponde ao nº de mols de magnésio.

Materiais

Amostra: sistema contendo cálcio e magnésio a dissolver e diluir, uma porção por bancada.

Reativos

- a. Solução concentrada de HCl p. a., um frasco, na capela de exaustão de gases, em bureta;
- b. Solução de referência (padrão) de EDTA 0,05 mol/l: pesar 18,6226g de sal dissódico di-hidratado de EDTA (seco a 70°C – 80°C por 4 dias, resfriado e mantido em dessecador), transferir quantitativamente para balão volumétrico de 1ℓ, dissolver e diluir até a marca com água destilada. Homogeneizar. Conservar em frascos de polietileno de perfeita vedação, e distribuir em 2 frascos de 500ml, 2 por bancada.
- c. Solução tampão de pH = 10: dissolver 70g de cloreto de amônio (NH₄Cl, p. a.) com 400ml de água destilada; transferir para balão volumétrico de 1ℓ, acrescentar 570ml de solução concentrada de hidróxido de amônio, densidade = 0,91 g/ml, título = 25% de NH₃, e diluir até a marca com água destilada. Homogeneizar. Conservar em frasco de polietileno e distribuir 2 frascos de 1ℓ por bancada.
- d. Solução 1 mol/l de hidróxido de sódio: dissolver 40g de hidróxido de sódio (NaOH, p. a.), com água destilada suficiente para 1ℓ de solução. Conservar em frasco de polietileno, e distribuir 2ℓ por bancada.
- e. Solução indicadora de erio T: dissolver 1g do indicador negro de eriocromo T com 25ml de álcool metílico p. a., misturar com 75ml de trietanolamina p. a., concentrada e homogeneizar. Conservar em frasco de polietileno de perfeita vedação, e distribuir em frascos conta-gotas de polietileno, 2 por bancada. Esta solução se mantém estável por 30 dias.
- f. Solução indicadora de calcon: dissolver 1g do indicador azul negro de eriocromo R com 25ml de álcool metílico p. a., misturar com 75ml de trietanolamina p. a., concentrada e homogeneizar. Conservar em frasco de polietileno de perfeita vedação, e no refrigerador, quando não em uso, e distribuir em frascos conta-gotas de polietileno, 2 por bancada. Esta solução se mantém estável por 30 dias

Outros materiais

- a. Balão volumétrico de 1ℓ, um para cada bancada.
- b. Recipiente de vidro para todos os resíduos.

Procedimento

Para determinar cálcio e magnésio na amostra

- a. Dissolver a amostra com cerca de 100 ml da água destilada e 20 ml de solução concentrada de ácido clorídrico;

- b. Transferir quantitativamente a solução para balão volumétrico de 1ℓ, lavando o béquer, o funil e o bastão de vidro com água destilada e recolhendo essa água no balão. Completar o volume e homogeneizar;
- c. Anotar a massa da amostra. Esta solução será usada por todos da bancada;
- d. Com 3 repetições, transferir alíquota de 10ml da solução da amostra para erlenmeyer de 250ml, e diluir com 25ml de água destilada. Acrescentar 8ml de solução tampão de pH = 10 (na capela) e homogeneizar;
- e. Imediatamente antes da titulação (fazer 1 titulação por vez), colocar 2 gotas de indicador erio T e homogeneizar;
- f. Titular com solução 0,0500 mol/ℓ padrão primário de EDTA de uma bureta, até a solução mudar para a cor azul pura;
- g. Anotar o volume consumido e, com a média desses volumes (que não devem diferir mais de 0,1ml entre si), chamados V_1 , efetuar os cálculos posteriores.

Para determinar o cálcio na amostra

- h. Com 3 repetições, transferir nova alíquota de 10ml da solução da amostra para erlenmeyer de 250ml, e diluir com 25ml de água destilada. Acrescentar 4ml de solução 1 mol/ℓ de hidróxido de sódio e homogeneizar;
- i. Imediatamente antes da titulação (fazer 1 titulação por vez), colocar 2 gotas de indicador calcon e homogeneizar;
- j. Titular com solução 0,0500 mol/ℓ padrão primário de EDTA de uma bureta, até a solução mudar para a cor azul pura;
- k. Anotar o volume consumido e, com a média desses volumes (que não devem diferir mais de 0,1ml entre si), chamados V_2 , efetuar o cálculo do teor de cálcio e magnésio na amostra, exprimindo-os como metais e como óxidos.

Resíduos químicos da aula

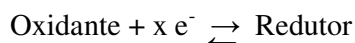
Referem-se aos complexos de cálcio e magnésio com EDTA, hidróxido e cloreto de amônio, hidróxido de sódio e o restante da solução de amostra (íons cálcio, magnésio e cloreto, em meio ácido), todos em quantidades a considerar. Quantidades desprezíveis de erio T e calcon, ao lado de álcool metílico e trietilonamina. A solução será descartada após neutralização com hidróxido de sódio ou ácido clorídrico conforme o caso; e será despejada na rede de esgoto (após grande diluição em água).

2.3.0 Volumetria de oxirredução

2.3.1 Permanganometria e determinação de peróxido de hidrogênio (água oxigenada)

Fundamento e outras considerações

A volumetria de oxirredução engloba a série de métodos nos quais ocorre transferência de elétrons entre reagentes: um deles cede elétrons e se oxida (por isso chamado agente redutor), enquanto que o outro receberá os elétrons cedidos e se reduz (por isso chamado de oxidante). Assim:

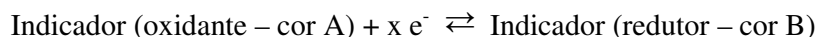


Em qualquer processo de oxirredução há sempre um sistema (reagente) fornecendo elétrons para outro sistema (reagente) recebê-los, conforme a equação:



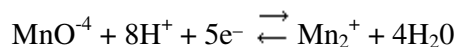
no qual estanho II é um redutor por ceder 2 elétrons ao ferro III e oxidar-se a estanho IV, enquanto o ferro III é oxidante por aceitar elétron do estanho II e reduzir-se a ferro II.

Por outro lado, a volumetria de oxirredução se utiliza de indicadores que mudam de cor em função do estado oxidado ou reduzido em que se encontram, ou seja, são também substâncias oxidantes ou redutoras que se reduzem ou oxidam face ao sistema oxidante-redutor principal no qual vão atuar como indicadores do ponto final da titulação:



Além dos indicadores que funcionam da maneira como foi explanado, há outros específicos para as volumetrias de oxirredução, permanganimetria e tiosulfatometria, com funcionamento diferenciado.

A permanganimetria se fundamenta no uso de soluções aferidas de permanganato de potássio (KMnO_4) para determinar substâncias oxidáveis por esse reagente, em meio ácido, neutro ou alcalino. em geral, o próprio permanganato serve como indicador nessas titulações, por ter cor violeta na forma oxidada (MnO_4^-) e na sua forma reduzida ser praticamente incolor, conforme a equação:



O permanganato de potássio não é padrão primário: a presença de dióxido de manganês como impureza, a formação dessa substância pela ação de redutores (existentes no ar, na água, ou contaminações diversas) sobre o permanganato, impedem que se preparem soluções de concentração exatamente conhecida do sal pela simples dissolução de quantidades precisamente pesadas do mesmo; além disso, tais soluções são instáveis também pelo efeito catalisador da luz sobre a redução do permanganato.

Por outro lado, as reações de complexação empregam os chamados “indicadores metalocrômicos” para evidenciar o ponto final das titulações complexométricas. Tais indicadores são também ligantes, coloridos, que formam complexos de cor diferente com os íons metálicos em determinada faixa de pH, porém sempre menos estáveis que os respectivos complexos com o EDTA ou correlatos. Assim, o complexo colorido metal/indicador é destruído pela transferência do metal para o complexo EDTA-metal. O ponto final da titulação será evidenciado pela mudança de cor do meio (indicador complexado para livre).

Assim, aferem-se as soluções de permanganato de potássio com padrão primário, dentre os quais se destaca o oxalato de sódio ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$), que reduz o oxidante conforme a equação:



pela qual se verifica que o próprio permanganato (em excesso desprezível) evidencia o ponto final da titulação, uma vez que vai colorir de róseo permanente a solução ácida final, isenta do redutor oxalato. Por outro lado, a determinação permanganométrica de peróxido de hidrogênio (água oxigenada) fundamenta-se na ação redutora dos peróxidos em geral sobre o permanganato, em meio ácido, conforme a equação (para a qual o permanganato também atua como indicador):



A técnica em questão permite o controle de qualidade da água oxigenada comercial, vendida com concentrações variáveis (10, 20, 30, 40 e 100 volumes). Volume é a forma comercial de indicar a concentração de água oxigenada e significa “nº de unidades de volume de oxigênio que a unidade de volume de solução de peróxido de hidrogênio consegue fornecer, nas CNTP (0°C e 760 mmHg), quando se decompõe completamente”, conforme a equação:



e, em função da definição de concentração em volumes pode-se demonstrar o relacionamento de tal forma de concentração com a concentração em mol/l pela expressão:

$$\text{volume} = 11,2 \cdot [\text{mol/l}]$$

Materiais

Amostra: água oxigenada comercial, adquirida pelos alunos, 100ml por bancada.

Reativos

- a. Solução 0,02 mol/l de permanganato de potássio: pesar 3,2g de permanganato de potássio (KMnO_4 , p. a.), transferir para 1l de água destilada contida em um béquer de 2l. Cobrir com um vidro relógio e aquecer até a ebulição, deixando ferver por 30min. Deixar esfriar, filtrar por cadinho filtrante de vidro poroso para balão volumétrico de 1l, completar até a marca com água destilada e homogeneizar. Conservar em frasco de vidro âmbar, e padronizar como descrito no item 3. Distribuir 2l por bancada.
- b. Solução 2 mol/l de ácido sulfúrico: diluir 110ml de solução concentrada de ácido sulfúrico (H_2SO_4 , $d = 1,84 \text{ g/l}$, título = 95-97%), com água destilada suficiente para 1l e homogeneizar. Conservar em frascos de vidro, e distribuir 2l por bancada.
- c. Solução de referência 0,05 mol/l de oxalato de sódio: dissolver 6,7g de oxalato de sódio ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, p. a., seco a 100-110°C por 2h, e resfriado/mantido em dessecador) com água destilada; transferir quantitativamente para balão volumétrico de 1l, e diluir até a marca com água destilada. Homogeneizar. Conservar em frasco de vidro e distribuir 2l por bancada.

Outros materiais

- c. Balão volumétrico de 1l, um para cada bancada.
- d. Recipiente de vidro para todos os resíduos.

Procedimento

Para padronizar a solução de permanganato de potássio

- a. Com 3 repetições, transferir alíquota de 25ml da solução padrão de oxalato de sódio 0,05 mol/l para erlenmeyer de 250ml, e diluir com 25ml de água destilada.
- b. Acrescentar 40ml de solução 2 mol/l de ácido sulfúrico, homogeneizar e aquecer a $\sim 60^\circ\text{C}$;

- c. De uma bureta, acrescentar “rapidamente” e sob homogeneização constante, 20ml da solução 0,02 mol/l de permanganato de potássio sob padronização (anotar fator de correção= Fc);
- d. Prosseguir a titulação, agora acrescentando pequenos volumes (ou gota a gota) e agitando constantemente, até obter leve cor rosada persistente;
- e. Anotar o volume consumido e, com a média desses volumes (que não devem diferir mais de 0,1ml entre si), calcular a concentração real e o fator de correção da concentração aparente da solução de permanganato de potássio.

Para determinação de água oxigenada

- f. Se V for a concentração em ‘volumes’ da solução de água oxigenada analisada, transferir cerca de 500/V ml da amostra (medir com precisão, com uma bureta) para um balão volumétrico de 1ℓ, e diluir até a marca com água destilada. Homogeneizar;
- g. Com 3 repetições, transferir alíquota de 10ml da solução diluída de água oxigenada para erlenmeyer de 250ml, e diluir com 25ml de água destilada e homogeneizar;
- h. Acrescentar 8ml de solução 2 mol/l de ácido sulfúrico e homogeneizar;
- i. Titular com solução padronizada de permanganato de potássio (anotar fator de correção = Fc) de uma bureta, até obter leve cor rosa pura;
- j. Anotar o volume consumido e, com a média desses volumes (que não devem diferir mais de 0,1ml entre si), calcular a concentração da solução original de água oxigenada, exprimindo-a em ‘volumes’, em g/l e mol/l.

Resíduos químicos da aula

Referem-se aos restos das soluções de amostras de água oxigenada, íons sódio, sulfato, oxalato e manganês II, e permanganato de potássio, em meio de ácido sulfúrico. A água oxigenada reduzirá o permanganato a manganês II, e transformar-se-á em água e oxigênio. A solução será descartada após alcalinização para precipitação do manganês II como hidróxido, coleta e guarda adequada. Descarte o conteúdo dos resíduos dentro da capela.

2.3.2 Volumetria de oxirredução: tiosulfatometria ou iodometria – determinação de hipoclorito ou ‘cloro ativo’

Fundamento e outras considerações

A tiosulfatometria, ou iodometria indireta, ou iodometria fundamenta-se na oxirredução de tiosulfato a tetrionato por iodo, conforme a equação:

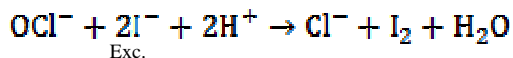


Nesse método, junta-se excesso de iodeto a um sistema contendo o analito, um oxidante: forma-se iodo, em quantidade equivalente à do analito; esse iodo é titulado em seguida com solução padronizada de tiosulfato.

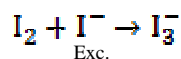
O ânion hipoclorito (OCl^-) é oxidante e componente alvejante e biocida de inúmeros produtos com tal ação, como as populares “águas de lavadeira”; tais produtos liberam cloro ativo pela ação de ácidos diluídos, conforme a equação:



A determinação do “cloro ativo” e o consequente controle de qualidade dos alvejantes fundamenta-se na titulação do iodo liberado pela ação do hipoclorito do produto alvejante/biocida sobre excesso de iodeto, em meio ácido, conforme as equações:

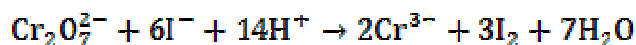


As titulações iodométricas envolvem soluções de iodo na presença de iodeto que, combinando-se formam o íon triiodeto, conforme a equação:



que não afeta a estequiometria dos processos de oxirredução dos quais participam: o triiodeto é a forma solúvel e fixa de iodo, quando em meio aquoso. Então, o iodeto em excesso usado na tiosulfatometria/iodometria tem duas funções: garantir quantidade de redutor (I^-) para a completa redução do analito (sempre oxidante) e solubilizar o iodo produzido no processo, como triiodeto (I_3^-).

A tiosulfatometria usa soluções padronizadas de tiosulfato de sódio na titulação de iodo. O tiosulfato de sódio não é padrão primário porque é eflorescente e suas soluções têm suas concentrações alteradas com o tempo devido à ação de micro-organismos, acidez, gás carbônico, etc. Assim, o dicromato de potássio é o padrão primário para aferição de soluções de tiosulfato, conforme as equações:



A quantidade conhecida de dicromato libera quantidade equivalente de iodo em excesso de iodeto; o iodo é consumido pela solução de tiosulfato de uma bureta, e permite a aferição desta solução.

Na tiosulfatometria/iodometria o indicador é o amido (amilose + amilopectina), o qual forma complexos coloridos em azul intenso (iodo + amilose) e em violeta (iodo + amilopectina), este último indesejável por ser irreversível na sua complexação.

Assim, soluções que contêm iodo se colorem de azul intenso pela adição de amido, e a titulação com tiosulfato reduz o iodo a iodeto, descolorindo totalmente o sistema e caracterizando o ponto final da titulação. Entretanto, o amido deve ser colocado próximo ao ponto de equivalência da titulação para inibir a formação de excesso de complexo colorido, que é insolúvel em água e precipitável também irreversivelmente.

Materiais

Amostra: alvejante comercial, adquirida pelos alunos, 1 frasco por bancada.

Reativos

- a. Solução padrão de dicromato de potássio $8,333 \times 10^{-3}$ mol/l: pesar 2,4515g de dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, p. a., seco por pelo menos 2h, resfriado e mantido em dessecador) dissolvido em água destilada, transferir quantitativamente para balão volumétrico de 1ℓ, completar até a marca com água destilada e homogeneizar. Conservar em frasco de vidro. Distribuir 2ℓ por bancada.
- b. Solução 0,3 mol/l de iodeto de potássio: dissolver 50g de iodeto de potássio (KI, p. a.) em água destilada suficiente para 1ℓ de solução. Conservar em frasco de vidro e distribuir 2ℓ por bancada.
- c. Solução 2 mol/l de ácido sulfúrico: vagarosamente, com banhos de gelo e homogeneização constante, diluir 110ml de solução concentrada de ácido sulfúrico

(H_2SO_4 , p. a., $d = 1,84 \text{ g/l}$, título = 95-97%), com água destilada suficiente para 1ℓ e homogeneizar. Conservar em frascos de vidro, e distribuir 2ℓ por bancada.

- d. Solução de referência 0,05 mol/ℓ de tiosulfato de sódio: dissolver 12,5g de tiosulfato de sódio penta-hidratado ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, p. a.) com água destilada; transferir quantitativamente para balão volumétrico de 1ℓ, e completar com água destilada. Homogeneizar. Conservar em frasco de vidro âmbar de perfeita vedação padronizar conforme descrito no item 3.1, e distribuir 2ℓ por bancada.
- e. Suspensão indicadora de amido: adicionar 1g de amido (aos poucos, sob homogeneização constante) a 100ml de água destilada fervente. Após resfriamento, acrescentar 2-3 gotas de clorofórmio (conservante) e manter em refrigerador em frasco de vidro. Distribuir 2 frascos de 100ml por bancada.
- f. Solução 1 mol/ℓ de bicarbonato de sódio: dissolver 84g de bicarbonato de sódio (NaHCO_3 , p. a.) com água destilada suficiente para 1ℓ de solução. Atenção: esta solução deve ser preparada no momento de utilização, e apenas o necessário, pois a decomposição da solução é rápida. Colocar em frasco de vidro, e distribuir 1ℓ por bancada.
- g. Solução 6 mol/ℓ de ácido acético: diluir 350ml de solução concentrada de ácido acético (CH_3COOH , p. a., $d = 1,05 \text{ g/ml}$, título = 100%) com água destilada suficiente para 1ℓ de solução. Conservar em frasco de vidro e distribuir 2ℓ por bancada.

Outros materiais

- e. Balão volumétrico de 1ℓ, um para cada bancada.
- f. Recipiente de vidro para todos os resíduos.

Procedimento

Para padronizar a solução de permanganato de potássio

- a. Com 3 repetições, transferir alíquota de 25ml da solução 0,3 mol/ℓ de iodeto de potássio e 25ml de solução 1 mol/ℓ de bicarbonato de sódio para erlenmeyer de 250ml.
- b. Vagarosamente e sob homogeneização constante, acrescentar à solução do erlenmeyer 25ml de solução padrão de dicromato de potássio $8,333 \times 10^{-3} \text{ mol/ℓ}$: pesar 2,4515g de dicromato de potássio;
- c. Cobrir o erlenmeyer com um vidro de relógio e deixar reagir no escuro por 5 min;

- d. Com suave homogeneização do meio, titular o iodo liberado com a solução de referência 0,05 mol/l de tiosulfato de sódio, de uma bureta, até a cor verde-amarelada. Interromper a titulação, e acrescentar 2ml da suspensão indicadora de amido;
- e. Prosseguir a titulação, agora gota a gota, até a cor mudar de azul intenso para verde;
- f. Anotar o volume consumido e, com a média desses volumes (que não devem diferir mais de 0,1ml entre si), calcular a concentração real e o fator de correção da concentração aparente da solução de permanganato de potássio.

Para determinação de “cloro ativo”

- g. Se antes da determinação, se T% for o teor garantido de “cloro ativo” da amostra, diluir com precisão cerca de 160/T% ml da amostra para um balão volumétrico de 1 l, e diluir até a marca com água destilada. Homogeneizar;
- h. Com 3 repetições, transferir alíquota de 25ml da solução resultante para erlenmeyer de 250ml, e diluir com 25ml de água destilada e acrescentar 20ml de solução 0,3 mol/l de iodeto de potássio, homogeneizando constantemente;
- i. Acrescentar vagarosamente e sob homogeneização constante 20ml de solução 6 mol/l de ácido acético;
- j. Com suave homogeneização do meio, titular o iodo liberado, com a solução padronizada de tiosulfato de sódio de uma bureta até a cor amarelo-palha. Interromper a titulação e acrescentar 2ml de suspensão indicadora de amido;
- k. Prosseguir a titulação gota a gota, até brusco e permanente desaparecimento da cor azul da solução;
- l. Anotar o volume consumido e, com a média desses volumes (que não devem diferir mais de 0,1ml entre si), calcular o teor de “cloro ativo” em %, da amostra analisada.

Resíduos químicos da aula

Descarte o conteúdo dos resíduos de aula nos frascos dentro da capela

3.0.0 Análise Espectroscópica ou Espectroscopia

3.1.0 Espectrofotometria/colorimetria de soluções no visível: determinação de fósforo pelo método do ácido vanadomolibdicofosfórico

Fundamento e outras considerações

Da espectrofotometria/colorimetria

Entre a concentração (c) de uma espécie química colorida e a intensidade da cor que a mesma confere a uma solução existe uma relação matemática que sintetiza as leis de Bouguer-Lambert (1729 e 1760) e de Bernard-Beer (1852) ou simplesmente Lei de Beer da espectrofotometria/colorimetria:

$$(I) \quad A = a \cdot b \cdot c, \text{ em que:}$$

A = intensidade da cor da solução (absorbância); a = constante da espécie química na solução (absorbância específica ou absorvidade); b = espessura da solução (caminho óptico, em cm); c = concentração da espécie química na solução.

Daí resulta que:

$$(II) \quad a = \frac{A}{b \cdot c}$$

Se a c for expressa em mol/l, e o b, em cm, a passa a ser chamada de absorvidade molar ou absorbância molar e é representada por Épsilon (ϵ):

$$(III) \quad a \rightarrow \epsilon = \frac{A}{b(\text{cm}) \cdot c(\text{mol}/\ell)}$$

Os equipamentos empregados nas medidas da absorbância são chamados de colorímetros (mais simples, pois usam apenas filtros coloridos) ou espectrofotômetros (mais complexos, contêm sistemas ópticos com filtros, prismas e/ou grades de filtração). Nesses aparelhos, luz de determinado comprimento de onda atravessa a solução contida em cubetas ou tubos especiais e é parcialmente absorvida. A radiação que atravessou a solução insidirá em fotocélulas que transformarão energia luminosa em elétrica: esta será indicada numericamente num mostrador digital ou analógico, como absorbância.

No uso da colorimetria/espectrofotometria como técnica analítica, a (ou ϵ) e b se tornam-se constantes por se referirem a uma determinada espécie química colorida sob determinação, cujas medidas de absorbância são feitas em cubetas ou tubos de mesmo

caminho óptico, b , num mesmo aparelho. Então, na expressão (I) o produto $a.b$ torna-se o produto de 2 constantes, que geram uma terceira:

$$A = a.b.c = k_1.k_2.c = K.c$$

$$(IV) \quad A = K.c$$

A expressão (IV) é a equação de uma reta que passa pela origem de um sistema de eixos cartesianos, que no caso são o concentração (c) na abscissa, e o da absorvância (A) na ordenada. A é, assim, uma grandeza direta e linearmente proporcional à concentração da espécie química que produziu a solução colorida.

A lei de Beer, entretanto, só é estritamente observada quando a luz, ou melhor, a radiação que atravessa a solução colorida (e, conseqüentemente, parcialmente absorvida) tem cor complementar àquela da solução (cores complementares são aquelas que, sobrepostas, dão a sensação de “branco acinzentado”). Tal cor complementar é determinada experimentalmente, submetendo-se a solução a uma varredura de medidas de absorvância em comprimentos de onda variáveis: obtém-se o espectro de absorção da solução, no qual caracteriza-se o comprimento de onda de máxima absorção (maior absorvância), que corresponderá ao comprimento de onda de cor complementar à cor da solução.

Devido a possíveis erros experimentais, a expressão (IV) exige a introdução de uma constante, na forma de um fator aditivo que procura corrigir tais equívocos. Assim:

$$(IV) \quad A = K.c \quad \text{torna-se:}$$

$$(V) \quad A = K_0 + K_1.c$$

A expressão (V) continua a ser uma equação de reta, porém partindo de um valor constante K_0 , chamado coeficiente linear da reta e que diz respeito ao ponto em que a mesma corta o eixo das coordenadas. K_1 , por sua vez, é chamado coeficiente angular da reta, e corresponde à tangente do ângulo que ela faz com a abscissa.

As constantes K_0 e K_1 necessitam ser obtidas experimentalmente na análise colorimétrica/espectrofotométrica. Assim, soluções de referência (com concentração conhecida) são submetidas à colometria/espectrofotometria, chegando-se aos valores experimentais respectivos de absorvância. Uma coleção de pelo menos 3 pares de dados envolvendo concentração (c) e absorvância (A) permite que obtenhamos as estimativas (K)

dos parâmetros K_0 e K_1 pelo método estatístico dos mínimos quadrados, através das expressões:

$$(VI) \hat{K}_0 = \frac{(\Sigma A)(\Sigma c^2) - (\Sigma c)(\Sigma c.A)}{N.(\Sigma c^2) - (\Sigma c)^2}$$

$$(VII) \hat{K}_1 = \frac{N(\Sigma c.A) - (\Sigma c).(\Sigma A)}{N.(\Sigma c^2) - (\Sigma c)^2}$$

$$(VIII) \hat{K}_2 = \frac{N(\Sigma c.A) - (\Sigma c).(\Sigma A)}{\sqrt{[N.(\Sigma c^2) - (\Sigma c)^2].[N.(\Sigma A^2) - (\Sigma A)^2]}}$$

A expressão (VIII) presta-se ao cálculo do ângulo da estimativa (r) de outro parâmetro da reta, chamado de coeficiente de correlação linear (r), que diz respeito à aderência dos valores experimentais de absorvância à reta ajustada.

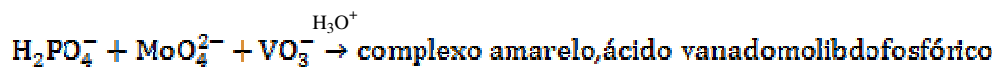
De posse das estimativas das constantes, coeficiente linear (K_0) e coeficiente angular (K_1), pode-se chegar à concentração de analito numa amostra qualquer (c_x) pela simples medida da absorvância de sua solução (A_x), por meio da expressão:

$$(IX) A_x = K_0 + K_1.c_x, \quad \text{ou}$$

$$(X) c_x = \frac{A_x - K_0}{K_1}$$

Do método colorimétrico do ácido vanadomolibdicofosfórico de determinação do fósforo

Em meio ácido, íons ortofosfato, molibdato e vanadato reagem entre si para formar um heteropoliácido complexo, chamado de ácido vanadomolibdicofosfórico, amarelo, de natureza ainda não conclusivamente estabelecida e/ou aceita, cuja intensidade de cor é proporcional à quantidade de ortofosfato ácido ($H_2PO_4^-$) ou de fósforo (P) inicialmente incorporado ao heteropoliácido, conforme a equação:



A formação de tal complexo em soluça constitui-se na base do método colorimétrico do ácido vanadomolibdicofosfórico de determinação do fósforo em muitos materiais. A

medida colorimétrica/espectrofotométrica é feita a 420nm, comprimento de onda correspondente à cor violeta, complementar da cor amarela do heteropoliácido.

Na solução final que deverá ser levada à colorimetria, as concentrações dos reagentes envolvidos deverão ser próximas aos valores: ácido (H_3O^+) – 0,5 mol/l; molibdato (MoO_4^{2-}) – 0,01 mol/l; vanadato (VO_3^-) – 0,002 mol/l. Ácido nítrico ou perclórico podem ser usados da acidificação do meio, e o fósforo (analito) deve encontrar-se na faixa de $5 \cdot 10^{-5}$ mol/l a $3 \cdot 10^{-4}$ mol/l (aproximadamente de 1,5 mg/l a 10 mg/l).

Materiais

Amostra: tecido vegetal foliar, seco a 60°C – 70°C , e moído para passar por peneira de 0,85mm de abertura de malha (20 mesh, ou 20 aberturas por polegada linear), 1 porção por bancada.

Reativos

- a. Solução concentrada de ácido nítrico (HNO_3 , p. a.), 1 frasco de 1ℓ, na capela de exaustão de gases.
- b. Solução concentrada de ácido perclórico (HClO_4 , p. a.), 1 frasco de 1ℓ, na capela de exaustão de gases.
- c. Solução de referência de fosfato $1,25 \cdot 10^{-3}$ mol/l: pesar 0,1701g de dihidrogenofosfato de potássio (KH_2PO_4 , p. a., seco a 100°C – 110°C e resfriado e mantido em dessecador), dissolver com água destilada e transferir quantitativamente para balão volumétrico de 1ℓ. Completar o volume e homogeneizar. Conservar em frascos de vidro, e distribuir 500ml por bancada.
- d. Solução nítrica-vanadomolibdica: dissolver vagarosamente e sob homogeneização constante 1,2g de metavanadato de amônio (NH_4VO_3 , p. a.) e 8,8g de molibdato de amônio tetrahidratado [$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, p. a.] ou 12,1g de molibdato de sódio dihidratado ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, p. a.), com 500ml de água destilada quente; deixar esfriar e misturar com 170ml de solução concentrada de ácido nítrico p. a., balão volumétrico de 1ℓ, e completar com água destilada. Homogeneizar. Conservar em frasco de vidro âmbar de perfeita vedação e distribuir 500ml por bancada.

Outros materiais

- a. Colorímetro ou espectrofotômetro com jogo de 6 cubetas, um conjunto para cada bancada.
- b. Microdigestor do tipo Kjeldahl, com 6 baloes de Kjeldahl de 50ml, com graduação: 1 conjunto na capela de exaustão de gases.

- c. Balões volumétricos de 50ml: 7 por bancada.
- d. Balança analítica, espátula, parafilm.
- e. Recipiente para os resíduos químicos.

Procedimento

Para obter a curva padrão ou de referência

- a. Para uma série de 6 balões volumétricos de 50ml, transferir alíquotas de 0,00 (prova em branco), 2,0-4,0-6,0-9,0-12,0 ml de solução $1,25 \cdot 10^{-3}$ mol/l de dihidrogenofosfato de potássio utilizando bureta.
- b. Acrescentar água destilada até mais ou menos a metade dos balões e homogeneizar.
- c. Acrescentar 10ml de solução nítrica-vanadomolibdica, e completar o volume com água destilada e homogeneizar.
- d. Aguardar 15 minutos para a reação se completar.
- e. Transferir porções das soluções para as cubetas do colorímetro/espectrofotômetro e ler a 420nm; calibrar o aparelho com o branco.
- f. Com os pares de dados, concentrações conhecidas de fósforo e absorvâncias obtidas, calcular K_0 e K_1 , conforme as equações (VI) e (VII).
- g. Com esses pares de dados, traçar a reta, ajustada, numa folha de papel milimetrado. Visualizar a aderência dos dados experimentais obtidos à reta ajustada traçada, e considerar tal aderência também pelo cálculo da estimativa do coeficiente de correlação (r) por meio da expressão (VIII).

Para determinação de fósforo nas amostras

- h. Pesar cerca de 0,5g da amostra e anotar a massa com precisão mínima de 1mg, transferindo-a para balão de Kjeldahl de 50ml, e usar 1 desses balões para prova em branco;
- i. Acrescentar 5ml de solução concentrada de ácido nítrico (HNO_3 , p. a.) e 3ml de solução concentrada de ácido perclórico (HClO_4 , p. a.).
- j. Levar o conjunto ao microdigestor na capela de exaustão de gases, e aquecer até completa digestão e mineralização da amostra.
- k. Deixar esfriar, e completar o volume com água destilada, tampar com parafilm e homogeneizar.
- l. Transferir alíquota de 10ml da solução/extrato ácido da amostra para balão volumétrico de 50ml, e diluir com cerca de 20ml de água destilada.
- m. Repetir o procedimento dos itens c e d para obter a curva padrão.

- n. Levar os resultados de absorvância obtidos à equação da reta previamente estabelecida como descrito no item 3.1 e, a partir daí, calcular o teor de fósforo na amostra analisada.

Resíduos químicos da aula

São os extratos ácidos das amostras, e do sistema colorido contendo ácido nítrico, vanadato e molibdato. Descarte o conteúdo dos resíduos dentro da capela.

4.0.0 Métodos eletroanalíticos – Potenciometria

4.1.0 Potenciometria e titulometria da acidez: determinação do teor de ácido fosfórico em bebidas do tipo ‘cola’

Fundamento e outras considerações

Da potenciometria

Os métodos eletroanalíticos, dentre eles a potenciometria, são aqueles que se baseiam na medida de alguma propriedade elétrica das soluções, a qual seja função da massa do soluto dissolvido.

Assim, mergulhando-se uma peça de um metal qualquer numa solução de seus íons (ex.: uma lâmina de zinco numa solução de sulfato de zinco), ocorre a semirreação representada pela equação:



Os elétrons liberados ficam em excesso na superfície do metal, provocando uma diferença de potencial entre o metal e a solução. Por outro lado, a semirreação (I) é de dissolução do metal na solução de seus íons; ora, a quantidade de metal que se dissolve depende da concentração (ou melhor, da atividade) dos seus íons na solução e, conseqüentemente, a diferença de potencial caracteriza-se, dentro de certos limites, como uma medida da concentração dos íons em solução.

A relação entre tal diferença de potencial e a concentração (atividade) da solução é dada pela equação de Nernst (a 25°C):

$$(II) \quad E = E_0 - \frac{0,059}{n} \cdot \log \frac{a_{ox.}}{a_{red.}}, \text{ em que:}$$

E = potencial do sensor (eletrodo); E_0 = potencial do sensor (eletrodo) quando a atividade dos íons M^{n+} ($a_{ox.}$) é unitária; n = nº de elétrons envolvidos; $a_{ox.}$ = atividade dos íons M^{n+} (forma oxidada do metal); $a_{red.}$ = atividade do metal (ou sua forma reduzida).

A atividade (a) de um íon em solução é uma grandeza relacionada diretamente à sua concentração (c), através de um fator de atividade (f):

$$(III) \quad a = f \cdot c$$

No caso das soluções diluídas, nas quais a potenciometria é aplicada, o fator de atividade é praticamente unitário, $f \sim 1$; daí, tratando-se de soluções diluídas:

$$(IV) \quad a \cong c$$

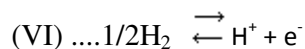
No uso da colorimetria/espectrofotometria como técnica analítica, a (ou ϵ) e b se tornam-se constantes por se referirem a uma determinada espécie química colorida sob determinação, cujas medidas de absorvância são feitas em cubetas ou tubos de mesmo caminho óptico, b , num mesmo aparelho. Então, na expressão (I) o produto $a \cdot b$ torna-se o produto de 2 constantes, que geram uma terceira:

$$(V) \quad E = E_0 - \frac{0,059}{n} \cdot \log a$$

A expressão (V) dá o valor do potencial de um eletrodo de metal mergulhado numa solução de seus íons de atividade a .

Da determinação potenciométrica/titulometria da acidez

Uma das aplicações mais importantes (senão a mais importante) da potenciometria é a medida do pH, ou acidez/alcalinidade, dos mais variados sistemas. Assim, conforme a equação:



e que no caso do hidrogênio $E_0 = 0$ (por definição, e em função da qual os potenciais de todos os outros metais são obtidos), e $n = 1$. Aplicando tais condições à expressão (V):

$$(VII) \quad E = -0,059 \cdot \log a$$

Como $\log a = \log a_{H^+}$:

$$(VIII) \quad -\log a = -\log a_{H^+} = \text{pH}$$

$$(IX) \quad E = 0,059 \cdot \text{pH}$$

Então, um instrumento cujo sensor seja um eletrodo sensível ao íon hidrogênio num determinado sistema pode ser calibrado diretamente em “unidades de pH”, ou seja, a cada 0,059mV de diferença de potencial corresponderia a uma unidade de pH. Tais instrumentos, os potenciômetros, são então particularmente chamados de pHmetros.

O ácido fosfórico é um aditivo alimentar presente em bebidas do tipo “cola” (Coca-Cola e afins). É um triácido, com $K_1 = 7,11 \cdot 10^{-3}$ – $7,99 \cdot 10^{-8}$ e $4,8 \cdot 10^{-13}$ (hidrogênios 1, 2 e 3,

respectivamente) que, em tais bebidas, pode ser facilmente titulado em relação ao primeiro hidrogênio ácido (o segundo, de ordem 10^5 mais fraco que o primeiro, já sofre influências de outros componentes do refrigerante e fornece medida errática), conforme a equação:



Assim, uma titulação potenciométrica fornecendo pares de dados pH e volume de solução (de base) titulante permite que se construa uma curva de titulação potenciométrica de ácido fosfórico cujo ponto de inflexão corresponde ao ponto de equivalência da titulação do seu primeiro hidrogênio ácido. Qualquer método que permita caracterizar tal ponto de inflexão (gráfico, das derivadas 1 e/ou 2) permite-nos chegar ao volume de base titulante correspondente ao ponto de equivalência da titulação e, conseqüentemente, ao teor de ácido fosfórico no refrigerante analisado. Evidentemente, o conteúdo de gás carbônico do refrigerante deve ser eliminado por fervura, a fim de não interferir, como um óxido ácido que é, no ponto final da titulação.

Materiais

Amostra: refrigerante do tipo “cola”, 1 frasco por bancada, providenciado pelos alunos.

Reativos

- a. Solução 0,1 mol/ℓ, padronizada, de hidróxido de sódio (preparada conforme procedimento descrito na aula de volumetria de preparo e padronização de soluções diluídas de ácidos e bases), 1 frasco de 1ℓ por bancada, armazenado em frasco de polietileno de perfeita vedação.
- b. Solução tampão de referência pH = 6,9: pesar 3,4021g de dihidrogenofosfato de potássio (KH_2PO_4 , p. a., seco a $100^\circ\text{C} - 110^\circ\text{C}$ e resfriado e mantido em dessecador) e 3,5490g de monohidrogenofosfato de sódio (Na_2HPO_4 p. a., seco a $100^\circ\text{C} - 110^\circ\text{C}$ e resfriado e mantido em dessecador), dissolver com água destilada e transferir quantitativamente para balão volumétrico de 1ℓ. Acrescentar 5 gotas de clorofórmio (preservativo), completar o volume e homogeneizar. Conservar em frascos de vidro, e distribuir 100ml por pHmetro. Quando não estiver em uso, conservar em refrigerador.
- c. Solução tampão de referência pH = 4,0: pesar 10,2111g de hidrogenoftalato (ou ftalato ácido) de potássio ($\text{C}_6\text{H}_4\text{COOKCOOH}$, p. a., seco a $100^\circ\text{C} - 110^\circ\text{C}$ por 2h e resfriado e mantido em dessecador), dissolver com água destilada e transferir quantitativamente para balão volumétrico de 1ℓ. Acrescentar 5 gotas de

clorofórmio (preservativo), completar o volume e homogeneizar. Conservar em frascos de vidro, e distribuir 100ml por pHmetro. Quando não estiver em uso, conservar em refrigerador.

Outros materiais

- a. pHmetro provido de eletrodo de vidro e soluções de referência de pH conhecido, 1 conjunto por bancada.
- b. Béquer de forma alta (Berzelius) de 500ml, com vidro de relógio para cobrir, 1 conjunto por bancada.
- c. Agitador magnético com bastão, 1 conjunto por bancada.
- d. Proveta de 250ml; bureta de 25ml.

Procedimento

- a. Com uma proveta, medir 250ml do refrigerante e transferi-lo quantitativamente para béquer alto de 500ml. Cobrir o béquer com o vidro de relógio e levar o conjunto à fervura, por 30min: isso eliminará o gás carbônico.
- b. Após resfriamento, titular o conteúdo de ácido fosfórico da amostra com solução padronizada 0,1 mol/l de hidróxido de sódio de uma bureta de 25ml. A titulação será realizada por adição de hidróxido de sódio de 1 em 1ml, até o volume de 20ml, com aferição simultânea do pH do sistema.
- c. Com os pares de dados [volume (ml) da solução de base adicionada e pH], traçar o gráfico da titulação potenciométrica com o volume na abscissa e pH na ordenada. Tabular os dados e avaliar o ponto de inflexão da curva, pelo método das derivadas. Calcular o volume da solução titulante correspondente ao ponto de equivalência da titulação (esse ponto é definido no local onde a 1ª derivada atinge seu grau máximo, ou onde a 2ª derivada muda de sinal).
- d. Calcular o teor de ácido fosfórico presente no refrigerante analisado, em mol/l e g/l.

Resíduos químicos da aula

Descarte os resíduos no frasco para resíduo dentro da capela e lave a vidraria com água e sabão.

SOLUÇÕES TAMPÕES DE REFERÊNCIA PARA AJUSTE DE pHMETROS, de 15°C A 35°C

| Temperatura (°C) | Tampões/pH | | | | | |
|------------------|------------|------|------|------|------|-------|
| | A | B | C | D | E | F |
| 15 | 1,67 | – | 4,00 | 6,90 | 9,27 | 12,81 |
| 20 | 1,68 | – | 4,00 | 6,88 | 9,22 | 12,63 |
| 25 | 1,68 | 3,56 | 4,01 | 6,86 | 9,18 | 12,45 |
| 30 | 1,69 | 3,55 | 4,01 | 6,85 | 9,14 | 12,30 |
| 35 | 1,69 | 3,55 | 4,02 | 6,84 | 9,10 | 12,14 |

A: solução 0,05 mol/l de tetraoxalato de potássio: dissolver 12,7094g de tetraoxalato de potássio di-hidratado [KOOCCOOH.(COOH)₂.2H₂O p. a., seco a 40°C – 50°C] em água destilada q. s. p. 1ℓ de solução.

B: solução saturada de hidrogenotartarato de potássio: saturar 1ℓ de água destilada com 65g de hidrogenotartarato de potássio [KOC(CHOH)₂COOH]; separar a solução saturada dos cristais e conservar (até 7 dias) com alguns cristais de timol.

C: solução 0,05 mol/l de hidrogenoftalato de potássio: dissolver 10,2111g de hidrogenoftalato de potássio (C₆H₄COOKCOOH, p. a., seco a 100°C – 110°C por 2h e resfriado e mantido em dessecador) em água destilada q. s. p. 1ℓ de solução. Adicionar 5 gotas de clorofórmio para conservar a solução.

D: Solução 0,025 mol/l de dihidrogenofosfato de potássio e de monohidrogenofosfato de sódio: dissolver 3,4021g de dihidrogenofosfato de potássio (KH₂PO₄, p. a., seco a 100°C – 110°C e resfriado e mantido em dessecador) e 3,5490g de monohidrogenofosfato de sódio (Na₂HPO₄ p. a., seco a 100°C – 110°C e resfriado e mantido em dessecador) em água destilada q. s. p. 1ℓ de solução. Adicionar 5 gotas de clorofórmio para conservar a solução.

E: solução 0,01 mol/l de borax: dissolver 3,8136g de tetraborato de sódio decahidratado (Na₂B₄O₇.10H₂O) em água destilada q. s. p. 1ℓ de solução. Conservar a solução em frasco de polietileno.

F: solução saturada de hidróxido de cálcio: saturar 1ℓ de água destilada com 1,6g de hidróxido de cálcio [Ca(OH)₂ p. a.]. Separar o sobrenadante por filtração com sucção, usando cadinho de filtro sinterizado de média porosidade. Conservar em frasco de polietileno.