



Química Analítica Quantitativa

Química Analítica Quantitativa

Ana Beatriz Perriello Leme

© 2018 por Editora e Distribuidora Educacional S.A.
Todos os direitos reservados. Nenhuma parte desta publicação poderá ser reproduzida ou transmitida de qualquer modo ou por qualquer outro meio, eletrônico ou mecânico, incluindo fotocópia, gravação ou qualquer outro tipo de sistema de armazenamento e transmissão de informação, sem prévia autorização, por escrito, da Editora e Distribuidora Educacional S.A.

Presidente
Rodrigo Galindo

Vice-Presidente Acadêmico de Graduação
Mário Ghio Júnior

Conselho Acadêmico
Ana Lucia Jankovic Barduchi
Camila Cardoso Rotella
Danielly Nunes Andrade Noé
Grasiele Aparecida Lourenço
Isabel Cristina Chagas Barbin
Lidiane Cristina Vivaldini Olo
Thatiane Cristina dos Santos de Carvalho Ribeiro

Revisão Técnica
Éder Cicero Adão Simêncio
Roberta Lopes Drekenner

Editorial
Camila Cardoso Rotella (Diretora)
Lidiane Cristina Vivaldini Olo (Gerente)
Elmir Carvalho da Silva (Coordenador)
Letícia Bento Pieroni (Coordenadora)
Renata Jéssica Galdino (Coordenadora)

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Leme, Ana Beatriz Perriello
L551q Química analítica quantitativa / Ana Beatriz Perriello
Leme. – Londrina : Editora e Distribuidora Educacional
S.A., 2018.
200 p.

ISBN 978-85-522-0692-7

1. Química. I. Leme, Ana Beatriz Perriello. II. Título.

CDD 000

Thamiris Mantovani CRB-8/9491

2018
Editora e Distribuidora Educacional S.A.
Avenida Paris, 675 – Parque Residencial João Piza
CEP: 86041-100 – Londrina – PR
e-mail: editora.educacional@kroton.com.br
Homepage: <http://www.kroton.com.br/>

Sumário

Unidade 1 Princípios da química analítica quantitativa	7
Seção 1.1 - Fundamentos da química analítica quantitativa	9
Seção 1.2 - Princípios da volumetria	24
Seção 1.3 - Preparo de soluções em química analítica quantitativa	39
Unidade 2 Métodos analíticos aplicados a ácidos-bases	57
Seção 2.1 - Conceitos fundamentais da titulação ácido-base	59
Seção 2.2 - Aspectos adicionais da volumetria ácido-base	73
Seção 2.3 - Métodos potenciométricos aplicados à volumetria ácido-base	87
Unidade 3 Volumetria de precipitação, gravimetria e formação de complexos	105
Seção 3.1 - Volumetria de precipitação	107
Seção 3.2 - Gravimetria	122
Seção 3.3 - Formação de complexos e equilíbrios de complexação	137
Unidade 4 Métodos analíticos envolvendo complexação e óxido-redução	153
Seção 4.1 - Volumetria de complexação aplicada	155
Seção 4.2 - Equilíbrio de oxirredução	169
Seção 4.3 - Aspectos práticos da volumetria de oxirredução	184

Palavras do autor

Aluno,

É um grande prazer fazer parte de sua formação, especialmente com uma disciplina tão fundamental para o seu desenvolvimento crítico, científico e profissional. Garantimos que depois de concluir os estudos dessa disciplina, nunca mais olhará o mundo da mesma forma, por isso, convidamos você a apreciar cada detalhe e saber que sempre estaremos dispostos a ajudá-lo em toda essa jornada. Vamos nessa?

Com a experiência em sala de aula, cremos que esse é o momento em que passa pela sua cabeça: *"Mas onde mesmo eu vou usar isso?"* ou *"Será que esta disciplina será importante?"*. Podemos garantir que ao longo dos seus estudos abordaremos situações da realidade profissional e você conhecerá algumas situações nas quais o uso da química analítica quantitativa é fundamental. Assim, tenha certeza de que seus esforços e dedicação valerão a pena. A química analítica quantitativa está presente desde a água que chega em sua casa, limpa e tratada, até os robôs que são enviados ao espaço para investigar a possível existência de vida fora da Terra. Essa é a ciência que mais utiliza laboratórios e presta serviço para uma gama infinita de outras ciências. Com certeza, desde o momento em que você accordou hoje, até quando dormir, essa ciência estará o acompanhando, por exemplo, na qualidade dos alimentos do seu café da manhã, nas misturas feitas na produção do combustível que abasteceu seu carro, no chip do seu cartão eletrônico (usado para pagar o combustível), na saúde e energia que seu corpo demandou para chegar até o final do dia, na água usada no seu banho antes de cair exausto na cama. Com certeza, por trás de cada uma dessas tarefas ocorreram várias análises químicas para que tudo estivesse em perfeita ordem no seu cotidiano.

Esta disciplina, que será dividida em quatro unidades, tem por objetivo principal desenvolver os fundamentos das principais técnicas de análise em química analítica quantitativa. Na Unidade 1 você será devidamente apresentado ao mundo da química analítica quantitativa, para isso, veremos exemplos das suas aplicações, entenderemos o que é um método analítico e focaremos nos métodos clássicos. Para isso, abordaremos os principais conceitos utilizados em volumetrias e também o uso correto e a padronização de soluções. Assim, no

final desta unidade você compreenderá a importância da química analítica quantitativa no cotidiano e na futura atuação profissional. Já na Unidade 2, aplicaremos esses métodos clássicos de análises em reações e equilíbrios envolvendo ácidos e/ou bases. Dessa forma, ao finalizarmos esta unidade, você conhecerá, compreenderá e saberá aplicar as técnicas de volumetria ácido-base em sua atuação futura. Na Unidade 3, aplicaremos a volumetria em reações que envolvam precipitação e aprenderemos sobre gravimetria, uma técnica que utiliza massa para determinar a quantidade de analito presente em uma amostra, e, também nesta unidade, introduziremos os conceitos de formação de complexos. Assim, ao seu final, você será capaz de realizar procedimentos de volumetrias de precipitação, complexação e oxidorredução. Para finalizar, na Unidade 4, veremos a aplicação da volumetria de complexação e as titulações envolvendo reações de oxidorredução. Dessa forma, você também será capaz de analisar amostras utilizando os métodos gravimétricos e potenciométricos.

Para que tudo isso torne-se realmente interessante, recomendamos que você pratique o autoestudo e utilize a aula como algo complementar aos seus esforços, usando esses momentos para desenvolver habilidades extras, para tirar dúvidas e aprimorar os seus conhecimentos. Lembrando que este é o seu momento de ter dúvidas, errar, tentar mais uma vez, corrigir seus erros e caminhar de forma segura até o sucesso, e, não se esqueça, sempre estaremos aqui para lhe dar suporte e apoio. Desejamos a você um semestre de muito aprendizado, descobertas e diversão e esperamos contribuir de maneira significativa nesse processo e que, em sua atuação futura, seja capaz de aplicar todos esses conceitos básicos de química analítica quantitativa.

Bons estudos!

Princípios da química analítica quantitativa

Convite ao estudo

Até este momento do curso, com certeza você já percebeu que a química tem um caráter central e fundamental em nossas vidas, mas talvez não imaginasse o tamanho das aplicações dessa ciência na indústria e no cotidiano. Com essa ideia de aplicabilidade da química, convidamos você a chegar mais perto, porque nesta primeira unidade desvendaremos os mistérios dessa ciência e mergulharemos profundamente no enigmático e lucrativo mundo da química analítica quantitativa. Sim, você não leu errado, se aprender os conceitos e as práticas desenvolvidas aqui, poderá se tornar um profissional diferenciado e com boas oportunidades no mercado de trabalho. Aliás, você já parou para pensar em quanto pode custar uma análise? Ou o que podemos analisar?

Na maior parte do tempo, a química analítica quantitativa tem o caráter de prestar serviço às demais ciências, por exemplo, na produção daqueles rótulos imensos dos alimentos que você comprou na semana passada no mercado, se você está de dieta ou tem alguma restrição alimentar, isso já foi muito útil em sua vida. Ou no exame de sangue que fez no ano passado, e, depois que o médico disse que estava tudo dentro das faixas normais, você nunca mais se cuidou, ou, se não teve a mesma sorte, e o médico recomendou-lhe a compra de um medicamento. Como acha que esse remédio foi parar na farmácia? Com certeza, houve um grande investimento em química analítica quantitativa em seu processo de pesquisa, desenvolvimento e controle de qualidade.

Dessa forma, após graduado, você se lembrou de que essa disciplina poderia de fato mudar sua vida e, assim, decidiu abrir seu próprio laboratório de prestação de serviços em análises

diversas para as empresas da sua região. Com isso, agora você é um empresário e já tem um espaço para montar seu laboratório, mas, nesse processo, você gastou quase todas as suas economias alugando, reformando e mobiliando o espaço que abrigará esse laboratório, e sobrou uma verba muito pequena para a compra dos seus equipamentos e reagentes, além disso, você ainda não definiu quais as análises fará nem quais empresas serão seu alvo de negócios. E agora? Já começou a imaginar o cenário e pensar nessas questões?

Assim, a sua primeira etapa será equipar seu laboratório tendo como foco o uso de métodos analíticos simples e baratos, além de, definir algumas empresas que poderiam ser seu público-alvo, ou seja, empresas que façam uso dos métodos selecionados. Na segunda etapa, você terá que verificar a viabilidade para atender seu primeiro cliente, uma agroquímica da região, que espera que o erro da sua análise seja menor ou igual a 5%. E, por fim, você atenderá uma pequena indústria farmacêutica, que o questiona sobre sua capacidade prática de analisar uma grande quantidade de amostra e sobre as limitações dos métodos empregados em seu laboratório. E agora? Será que você terá que desistir desse sonho empreendedor ou encarár o desafio? Bom, talvez este material possa ajudá-lo, vamos lá?

Bom trabalho!

Seção 1.1

Fundamentos da química analítica quantitativa

Diálogo aberto

Nesta primeira seção, contextualizaremos a química analítica quantitativa e quais as semelhanças e diferenças entre ela e a química analítica qualitativa. Também abordaremos e estudaremos o que são os métodos analíticos, em especial os métodos analíticos clássicos, como as volumetrias, método que faz uso da determinação dos volumes e, para isso, utiliza principalmente titulações; e os métodos gravimétricos, método que faz uso de medidas de massa e, para isso, utiliza as técnicas de pesagem.

Além disso, entenderemos todas as etapas que compreendem um método analítico, entre elas, o processo de amostragem, preparo da amostra, análise, até os cálculos, interpretação dos resultados e a sua divulgação.

Veremos também que, em uma análise química, os resultados não devem ter influência de erros sistemáticos e que todo trabalho experimental está sujeito a erros aleatórios, que devem ser sempre pequenos e possíveis de serem determinados. Assim, para que os resultados apresentados sejam confiáveis, algo extremamente importante para a química analítica quantitativa, temos que ter bastante empenho e critério no momento de escolher, definir e desenvolver o método analítico, pois é essa escolha que auxiliará na obtenção e apresentação de resultados confiáveis. Tendo em vista que os resultados são importantes, mas não são o único fator com que temos de nos preocupar, pois, na verdade, se nos preocuparmos com todo o resto, bons resultados serão obtidos como consequência.

Agora é sua vez! Lembrando que você decidiu inovar e se tornar um empreendedor, nesse primeiro momento, você precisa equipar o seu laboratório de análises com algumas vidrarias, reagentes e equipamentos e, só para lembrar a parte difícil, não tem muito dinheiro disponível para isso. Mas você ainda não focou em nenhuma análise específica, dessa forma, pode procurar por métodos analíticos simples e baratos e começar a empreender e divulgar os seus serviços nas

empresas que necessitam da terceirização desses métodos escolhidos por você. Assim, o seu desafio nesta etapa é selecionar métodos analíticos simples e de baixo custo, descrever os itens necessários para que você possa comprar e verificar a aplicabilidade desses métodos para empresas da sua região, ou seja, quais análises você poderá comercializar? Enquanto você fica pensando no caminho que deverá tomar, pode estudar o material que segue e verificar se alguma ideia interessante surge nesse processo.

Não pode faltar

Com certeza, você já assistiu a alguma série, filme ou leu algum livro que retratasse a vida e o trabalho de um detetive, e se imaginou naquela situação, fazendo as mesmas coisas. Com isso, você pode ter em mente qual é o trabalho de um químico analítico, que tem em sua concepção a ideia de investigar o mundo. Mas se esqueça do glamour, a rotina é cansativa, o número de amostras é quase infinito e os cuidados em todas as etapas do processo têm fundamental importância. Dessa forma, a química analítica é a área da química responsável pelas medições e pelo desenvolvimento de poderosos métodos, que serão aplicados às demais ciências, medicina e engenharia.

Falando em aplicabilidade, a química como ciência já tem um papel central e fundamental no desenvolvimento das demais ciências, porém a química analítica ocupa um lugar de destaque nesse cenário. Isso porque essa é uma área da química que se desenvolveu justamente por sua grande aplicação tanto industrial quanto cotidiana, unindo as demais ciências em benefício do desenvolvimento econômico e tecnológico.

Para isso, a analítica utiliza ferramentas matemáticas e estatísticas e as aplica por meio das análises químicas em quase todas as outras áreas, por exemplo, nas ciências de materiais e/ou mecânica – avaliando a composição das ligas metálicas produzidas e suas características, como dureza, resistência à corrosão, entre outras – ou na geologia e/ou arqueologia – identificando a composição elementar de um sítio arqueológico, desde o solo, as rochas, até antigos vestígios de animais e civilizações na tentativa de recontar aquelas histórias perdidas no tempo. Na verdade, poderíamos escrever um livro inteiro somente sobre as aplicações da química analítica, porém vamos continuar, pois ainda há outros pontos importantes para aprender.

Mas, antes de continuar, é válido deixar clara a diferença entre a química analítica qualitativa e a quantitativa. Digamos que as duas ciências são irmãs, uma não vive sem a outra, sempre caminham juntas, sendo fundamentais em uma análise. Entretanto, quando brigam, cada uma fica de um lado, a qualitativa questiona o tempo todo: "Tem ou não tem?", já a quantitativa indaga: "Quanto tem?". Ou seja, para a qualitativa, só importa saber se o analito existe ou não na amostra, e, para a quantitativa, o mais importante é definir o quanto há desse analito na amostra.



Refletia

Você acaba de ganhar um lindo presente: está ou não curioso para abrir e saber o que tem nele? Digamos que você abra o presente e perceba que ele está cheio de corações de papel. Se você for um químico analítico qualitativo, já estará satisfeito, pois descobriu que há corações de papel. Porém, se você for um químico analítico quantitativo, o seu interesse não acaba, portanto, para ficar feliz, terá que contar quantos corações de papel haviam dentro da caixa.

Assim, a parte que cabe à química analítica quantitativa é extensa, dessa forma, ela pode ser dividida mais uma vez em: (1) métodos analíticos clássicos, que compreendem os métodos de gravimetria (medição de massa) e volumetria (medição de volume), e (2) métodos analíticos instrumentais, que utilizam técnicas de separação, espectroscópicas, eletroquímicas, entre outras. Ao longo deste material, focaremos na aplicação da química analítica quantitativa clássica, para isso, conceitos já aprendidos e utilizados em química analítica qualitativa poderão ser resgatados e aprofundados nessa etapa, e, em disciplinas futuras, os conceitos instrumentais serão abordados em maior profundidade, tratando, dessa forma, de todo o conteúdo necessário para sua atuação futura.



Vocabulário

Vale aqui definirmos alguns termos que utilizaremos com frequência nesta disciplina. Veja o seguinte exemplo: "Ontem fui ao médico e ele me solicitou uma batelada de exames. Fiquei preocupada, pois ele me disse

que terei que coletar 5 mL de sangue em um laboratório e lá eles avaliarão a quantidade de ferro em meu sangue a fim de diagnosticar se estou ou não com anemia". Agora, vamos verificar a aplicação de alguns termos comuns para a química analítica:

- **Matriz:** É algo no qual há interesse em se analisar, como o sangue da pessoa em questão.
- **Amostra:** É a porção da matriz que é levada à análise, no caso, os 5 mL de sangue que serão coletados.
- **Amostragem:** É o ato de coletar essa amostra, nesse caso, a hora em que recebe a agulhada, os 5 mL de sangue vão para a seringa e são adequadamente armazenados.
- **Analito:** É o que de fato eu tenho interesse nessa amostra, no exemplo, o analito é o ferro, mas em uma análise de sangue, poderia estar interessado em vários analitos, como glicose, taxas de hormônios, colesterol, entre outros.
- **Método analítico:** É todo o processo, a coleta de sangue, a análise e os cálculos no laboratório até o parecer que será lido pelo médico, que dirá se está ou não com anemia.

Falando em método, primeiro é preciso entender o que, de fato, é um método analítico e por que ele é importante. Um método analítico engloba desde o processo de amostragem, todo o preparo e análise da amostra, os cálculos envolvidos na análise e a interpretação e divulgação dos resultados com suas devidas conclusões. Na Figura 1.1, é apresentado um fluxograma que representa as etapas que compreendem um método analítico.

Figura 1.1 | Etapas de um método analítico



Fonte: adaptada de Harris (2008, p. 11 e 12).



Atenção

É muito comum encontrar dois termos sendo empregados de maneira inadequada, são eles: (1) método analítico e (2) técnica analítica. Por isso,

fiquem atentos, eles significam coisas diferentes. Método analítico é todo o processo que será utilizado em uma análise, como apresentado na Figura 1.1. Já técnica analítica é o equipamento que auxiliará na etapa de análise da amostra. Por exemplo, em uma análise volumétrica, que é método analítico (todo o processo), a técnica analítica utilizada será a titulação, utilizando, para isso, uma bureta, ou, em um método gravimétrico, a técnica analítica utilizada é a de determinação da massa do analito.

A seleção ou escolha de um método é uma tarefa que exige experiência e intuição e passa por vários critérios, entre eles, a natureza da matriz, a quantidade de amostra disponível, a concentração do analito, os recursos de tempo, infraestrutura, entre outros, além da precisão e exatidão requeridas na análise.

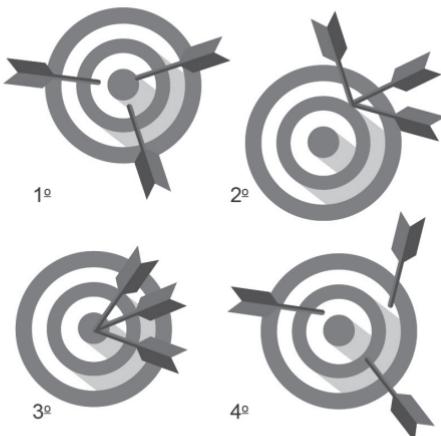
Assim, convidamos você a continuar e estudar a fundo um método analítico, etapa por etapa. Começaremos pela etapa de amostragem. Por que coleta-se uma amostra? Bom, vamos imaginar, seria possível retirar todo o sangue de uma pessoa para analisarmos? Ou então todo o solo de uma fazenda? Ou toda a água do mar? A não ser que você pretenda passar toda a sua vida em um laboratório fazendo essa análise, o que não é desejável e nem prático, é recomendável que tomemos uma pequena fração dessas matrizes e levemos apenas a quantidade suficiente para emitir um parecer confiável. Para isso, deve-se garantir que a amostra retirada é homogênea (sistema que contém apenas uma fase) e representativa, ou seja, tem todas as mesmas características da matriz.

Essa etapa parece simples, mas, na verdade, é a mais trabalhosa e limitadora do método analítico, pois pode interferir diretamente na precisão e na exatidão dos seus resultados, especialmente se a matriz utilizada é grande e tem características heterogêneas, como a análise da composição química da bauxita, um mineral usado na produção de alumínio metálico ou nas características geológicas do solo do Polo Norte.



Você já pensou sobre precisão e exatidão? Será que essas duas palavras representam as mesmas coisas? Vamos refletir sobre isso? Observe a Figura 1.2, que mostra um jogo de atirar dardos ao alvo. Será que você consegue definir cada um dos dois termos com suas próprias palavras utilizando a figura?

Figura 1.2 | Representação de exatidão e precisão em química analítica utilizando o jogo de atirar dardos ao alvo



Fonte: <<http://mundodoeducação.bol.uol.com.br/upload/conteúdo/images/analogia.jpg>>. Acesso em: 4 set. 2017.

Utilizando a Figura 1.2, temos que: (1º) Nesse caso os resultados são exatos, porém imprecisos, pois os dardos estão próximos ao alvo (exatidão) mas dispersos entre si (precisão). (2º) Nesse caso há resultados inexatos, porém precisos. (3º) Agora, os resultados apresentados são exatos e precisos. (4º) São apresentados resultados inexatos e imprecisos.

Na verdade, na química analítica utiliza-se o termo precisão para indicar o quanto as replicatas das amostras estão ou não próximas entre si. Já o termo exatidão é usado para dizer se os valores das replicatas medidas estão ou não próximos dos valores reais da matriz. Na prática, é muito mais fácil determinarmos a precisão do que a exatidão de um método.

Para auxiliar nesse processo, utilizamos cálculos estatísticos para definir o número e a porção de amostra que deverão ser coletados. Além disso, de acordo com a dimensão da amostra utilizada, podemos classificar qual o tipo de análise será executada, como apresentado na Tabela 1.1.

Tabela 1.1 | Relação entre a dimensão da amostra e o tipo de análise

Dimensão da Amostra	Tipo de Análise
> 0,1 g	Macroanálise
0,01 a 0,1 g	Semimicroanálise
0,0001 a 0,1 g	Microanálise
10^{-4} g	Ultramicroanálise

Fonte: Skoog (2015, p. 155).



Pesquise mais

Quer saber como é feita uma amostragem em uma empresa real? A empresa Nutriliv Nutrição Animal, que é fabricante de rações animais, exemplifica no vídeo disponível no link indicado a seguir.

Disponível em: <<https://www.youtube.com/watch?v=BL0M7ZBWuZY>>. Acesso em: 25 set. 2017.



Pesquise mais

Gostou da ideia de trabalhar com amostragem? Você também pode encontrar mais informações e detalhes, tanto em termos práticos quanto em cálculos envolvidos no livro *Fundamentos de Química Analítica*. Valerá a pena dar uma olhada!

SOOKG, D. A. et al. **Fundamentos de Química Analítica**. 9. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2015. p. 157-167.

A próxima etapa do método analítico é o preparo da amostra. Nessa etapa, aquela amostra homogênea e devidamente conservada deverá ser fracionada para possibilitar a análise. Existem várias maneiras de executar esse fracionamento, mas, muito provavelmente, esse procedimento será executado em conformidade com o padrão adotado pelo seu laboratório. No geral, sempre se separa um número de réplicas idênticas da mesma amostra, que serão trabalhadas de um mesmo modo, ao mesmo tempo e deverão fornecer resultados semelhantes. Por exemplo, você tem uma amostra de 10 g de solo, você separará para a análise três pequenas frações com 0,50 g de solo, que seguirão todas as etapas seguintes do mesmo modo. Comumente, escolhe-se trabalhar em duplicatas (duas frações da amostra) ou

triplicatas (três frações da amostra), isso possibilitará calcular o desvio padrão das análises e a precisão do método ao final do processo. Com isso, é possível avaliar se os resultados tiveram influência apenas de erros aleatórios ou também de erros sistemáticos.



Lembre-se

Você se lembra da diferença entre erros sistemáticos e erros aleatórios?

Erros aleatórios são aqueles intrínsecos a todas as medições de condições experimentais que fogem do controle e, dessa forma, variam aleatoriamente seguindo uma distribuição normal e influem diretamente na precisão do método.

Erros sistemáticos são aqueles erros causados por algum problema que poderia ser controlado, por exemplo, a calibração de uma pipeta. Esse tipo de erro interfere diretamente na exatidão do método.

Lembrando que erros aleatórios são aceitos e devem ser determinados pelo analista, porém os erros sistemáticos não são aceitos em uma análise.

Além do fracionamento, algumas amostras, antes de serem enviadas para a análise, terão que passar por alguma preparação em laboratório, algumas delas terão que ser trituradas, outras secas, outras podem ser dissolvidas em solventes orgânicos ou inorgânicos (ácidos e bases). A escolha do preparo da amostra terá muita relação com a própria característica da amostra.



Dica

Se você pretende trabalhar com preparo de amostras, aqui vai uma boa dica: o livro *Métodos de preparo de amostra para análise elementar*. Nele você encontrará os melhores e mais modernos métodos de preparo de amostras.

KRUG, F. J.; ROCHA, F. R. P. **Métodos de preparo de amostra para análise elementar**. 1. ed. São Paulo: EDIT-SBQ, 2016.

Após o devido preparo da amostra, é hora de pensar na análise. Primeiramente, define-se qual ou quais serão os analitos de interesse e em quais concentrações estão presentes na amostra. Essas características ajudarão na escolha da técnica analítica apropriada, na Tabela 1.2, são apresentadas as relações entre o nível do analito na amostra e o tipo de constituinte.

Tabela 1.2 | Relação entre o nível do analito na amostra e o tipo de constituinte

Nível do analito na amostra	Tipo do constituinte
1 a 100%	Majoritário
0,01 (100 ppm) a 1%	Minoritário
1 ppb a 100 ppm	Traço
< 1 ppb	Ultra traço

Fonte: Skoog (2015, p. 156).

Os métodos clássicos de análise, que são o foco deste material, conseguem trabalhar apenas com os constituintes majoritários em uma amostra, ou seja, um analito cuja concentração varie de 1 a 100%, entretanto as técnicas instrumentais conseguem trabalhar em qualquer um desses níveis, desde que se façam as adaptações necessárias. Lembrando que, apesar dessa limitação, os métodos clássicos têm como vantagens o uso de materiais simples e de baixo custo, como balança, pipeta, bureta. Além disso, esses métodos são amplamente difundidos, sendo assim, acessíveis. Apresentam baixa complexidade em sua execução e, além disso, os resultados têm boa repetibilidade, são precisos e exatos. Mas, além da limitação em termos de concentração dos analitos, esses métodos exigem muito mais trabalho do analista, pois demandam maiores tempos de análise.

Além de pensar sobre a concentração do analito na amostra, também é preciso considerar o restante da composição da amostra, isso porque uma amostra real poderá conter interferentes em sua composição, a esse fenômeno dá-se o nome de efeito de matriz. Esses interferentes podem ter características semelhantes ao analito e, dessa forma, dificultam ou impossibilitam a distinção, por meio da técnica analítica escolhida, entre o que de fato é o analito e o que é o interferente, provocando uma resposta e um resultado errado ou inexato, tanto com o aumento e/ou com a diminuição nos valores a serem medidos. O ato de eliminar essas interferências requer um grande conhecimento por parte do analista sobre a amostra que ele está trabalhando, podendo essa etapa também ser uma das mais críticas em uma análise.

A análise em si é só mais uma das etapas desse longo processo e sobre ela teremos bastante espaço neste material para maiores explicações. Mas, algo que desde já se pode ter em mente é que todos os equipamentos utilizados, desde uma simples pipeta até o melhor e mais caro equipamento do seu laboratório, todos eles deverão sempre

ser calibrados e aferidos, isso contribuirá significativamente com os resultados obtidos.

Por fim, mas não menos importante, tem-se a etapa de cálculo e divulgação dos resultados. A primeira coisa que não se pode esquecer é que toda medida estará associada a uma incerteza, pois um resultado analítico sem uma estimativa de confiabilidade não terá valor (SKOOG, 2015).



Exemplificando

Para que fique evidente a importância e aplicabilidade da estatística à química analítica, especialmente quando falamos de apresentação dos resultados, retornaremos no caso exposto anteriormente nesta seção, no item *Vocabulário*, no qual uma pessoa iria fazer um exame de sangue para descobrir se estava ou não com anemia. Digamos que você foi o analista e seus dados obtidos estão apresentados na Tabela 1.3.

Tabela 1.3 | Concentração de ferro (Fe) no sangue em ng/mL (número de amostras, $n = 3$)

Amostra	Ferro (ng/mL)
1	37
2	43
3	39

Fonte: elaborada pela autora.

Você liberaria esses dados dessa forma? Você não calcularia a incerteza das suas medidas? Como você apresentaria esses resultados?

No mínimo, teria que calcular a média dos valores e o seu desvio padrão (medida da incerteza do método). Dessa forma, os dados seriam tratados

como segue: (a) cálculo da média: $\bar{X} = \frac{37 + 43 + 39}{3} = 40 \text{ ng/mL}$; (b) cálculo do desvio padrão: $s = \sqrt{\sum \frac{(X_i - \bar{X})^2}{n-1}} = 3 \text{ ng/mL}$; e (c) assim, a apresentação final correta dos resultados seria: concentração de Fe na amostra de sangue igual a $40 \pm 3 \text{ ng/mL}$. Além disso, poderíamos testar estatisticamente se os erros contidos nessa análise são fruto de erros aleatórios, mas esse tema será abordado nas seções seguintes.

Assim, essa é a etapa de aplicar muitas ferramentas fornecidas pela estatística, como cálculos de média, análise de variância e desvio padrão, os testes Q, F e t, para estimar as incertezas dos métodos relacionadas com os erros aleatórios.



Vamos ter mente que a escolha de um método não é uma tarefa simples, é preciso saber sobre a matriz, a amostra, o analito, entre outros. Porém, não se esqueça das etapas que envolvem um método analítico, pois, se você souber as etapas, provavelmente se lembrará do significado de cada uma delas.

Figura 1.3 | Etapas que envolvem o método analítico



Fonte: elaborada pela autora.

Sem medo de errar

Depois de formado, você decidiu empreender e montar um laboratório com métodos analíticos simples e de baixo custo e, além disso, quer verificar quais serão seus possíveis clientes.

Assim, a primeira coisa que temos que deixar clara é que não existe apenas uma solução para esse desafio, mas um caminho a ser percorrido passando pelos itens que aprendemos durante esta seção.

Começaremos pela escolha do método. Você viu que há dois tipos de métodos em química analítica quantitativa, os clássicos e os instrumentais. Os clássicos são mais simples em sua concepção e mais acessíveis em termos de custos, pois utilizam apenas vidrarias clássicas de um laboratório, por exemplo, as vidrarias apresentadas na Figura 1.4, entre elas: bureta, pipeta, balança, balão volumétrico, entre outros itens simples de laboratório, porém, estes exigem maior trabalho por parte do analista.

Figura 1.4 | Vidrarias usadas em métodos analíticos clássicos



Fonte: adaptada de: <<http://www.vidrariadelaboratorio.com.br/vidrarias-de-laboratorio-2/>>. Acesso em: 4 set. 2017.

Já os métodos instrumentais são mais caros, pois necessitam da aquisição de equipamentos específicos, porém são mais rápidos e proporcionam uma análise em menor tempo. Assim, como o seu limitador não é o tempo e sim o custo, a escolha mais adequada seria optar por métodos clássicos: gravimetria (medida da massa do analito) e volumetria (medida do volume do analito).

Outra limitação importante a ser apontada é que os métodos clássicos de análise só conseguem quantificar constituintes majoritários (concentração do analito variando de 1 a 100%) e, possivelmente, alguns analitos minoritários (concentração do analito variando de 0,01 a 1%). E agora? Você consegue pensar em empresas da sua região que necessitem desse tipo de análise?

Durante toda a seção abordamos as aplicações da química analítica e você pôde perceber que as aplicações não são poucas nem restritas, assim, veja empregos típicos desse tipo de análise, mas claro que você pode pensar em muitas outras: (1) Determinação da acidez do vinagre, existem variações entre as diferentes marcas, porém deverá ser medida em torno de 4%. (2) Determinação da quantidade de proteína em uma carne bovina, deverá ser aproximadamente 26%. (3) Quantificação de nitrogênio em solo cultivável, deverá ser aproximadamente 2%. (4) Determinação da quantidade de alumínio em uma liga formada predominantemente por esse metal. (5) Avaliação da quantidade de açúcar presente em um refrigerante, também varia de acordo com o sabor e com a marca, mas deve constituir aproximadamente 10% da sua massa.

Avançando na prática

Montando uma farmácia de manipulação

Descrição da situação-problema

Imagine, agora, que você foi contratado para abrir uma nova unidade de uma farmácia de manipulação em sua cidade. Essa farmácia teria que montar um laboratório de preparo de medicamentos e também de análise para garantir a qualidade dos produtos manipulados. Assim, você teria que estudar as análises que seriam feitas, para que fosse possível montá-la utilizando os equipamentos mais simples possíveis com a precisão necessária. Dessa forma, sugerimos que você pense na montagem dessa farmácia e também faça uma análise, seguindo

todo o caminho de um método analítico, que poderia ser feita em uma farmácia de manipulação.

Resolução da situação-problema

Novamente, você poderia optar por um método clássico, e, para isso, equipar seu laboratório com vidrarias simples, como as apresentadas na Figura 1.4. Mas o tipo de análise proposto pode variar muito de acordo com os seus conhecimentos, pesquisas e a sua imaginação. De todo modo, caso não tenha conseguido imaginar nenhum tipo de análise, vamos descrever aqui um exemplo para você se pautar. Assim, a análise escolhida, por exemplo, poderia ser análise da quantidade de cloreto em soro fisiológico, vamos verificar as etapas do método analítico dessa análise?

Etapa 1. Amostragem: Após o preparo do soro fisiológico, uma pequena alíquota representativa seria enviada para o laboratório de análises. Para isso, utilizariamos pipeta para a transferência do volume desse soro e um frasco para sua correta armazenagem.

Etapa 2. Preparo da amostra: Após o devido acondicionamento, no laboratório essa amostra seria homogeneizada e diluída em balão volumétrico. Na sequência, retiraríamos três alíquotas da amostra diluída e encaminhada para análise volumétrica.

Etapa 3. Análise da amostra: Nesta etapa, cada réplica passará por uma titulação para determinação da quantidade de cloretos no soro, para isso, cada uma das alíquotas seria acondicionada em um erlenmeyer, e, em uma bureta, adicionariamos uma solução padrão de prata, por exemplo.

Etapa 4. Cálculos e interpretação dos resultados: Os três volumes de prata gastos na bureta seriam anotados e as relações entre volume do titulante e número de mols do titulado seriam consideradas, obtendo-se, assim, três resultados de concentrações de cloreto. Após essa etapa, ainda seria necessário efetuar os cálculos de média e desvio padrão para a correta apresentação do resultado.

Etapa 5. Divulgação dos resultados: Verificam-se quais os valores esperados para a amostra. Se ela estiver com os teores adequados de cloreto, aprova-se o lote de soro produzido, podendo este ser comercializado na farmácia.

Esse é um excelente exemplo da aplicabilidade da química analítica quantitativa no processo de controle de qualidade de um produto, além de mostrar que a ideia de montar um laboratório analítico deve levar em consideração a análise proposta e o método escolhido.

Faça valer a pena

1. Uma indústria produtora de papéis emite diariamente uma grande quantidade de fumaça. Para evitar a proliferação de poluentes para a atmosfera, a indústria instalou filtros em todas as suas saídas de gás. A fim de verificar se os filtros instalados estão funcionando adequadamente, eles contrataram uma empresa analítica especializada em emissões atmosféricas e poluição ambiental para avaliar a fumaça emitida, especialmente se há presença de gás sulfídrico e de material particulado nessas emissões.

Utilizando o contexto da análise exposta, verifique as afirmativas que seguem:

- I) A análise descrita refere-se a uma típica análise em química analítica quantitativa.
- II) A matriz e a amostra analisadas são os lotes de papéis produzidos pela indústria.
- III) Os principais analitos dessa análise são o gás sulfídrico e o material particulado.
- IV) A empresa contratada não segue um método analítico.
- V) A primeira etapa dessa análise é a coleta dos gases emitidos.

De acordo com os seus conhecimentos, quais das afirmações são verdadeiras?

- a) I, III e V.
- b) III e V.
- c) I e III.
- d) II e IV.
- e) I, II, III e IV.

2. Em um laboratório de análise de rotina foram recebidas amostras de castanha do Brasil com a solicitação de determinar os teores de selênio (Se) nelas. Essa matriz nunca havia sido analisada no laboratório, e, por isso, os químicos tiveram que procurar saber mais a respeito. Em uma rápida pesquisa, descobriram que essa castanha é um dos alimentos mais ricos

em Se e seus teores devem variar de 1 a 82 ppm nesse tipo de amostra. Além disso, descobriram que em baixas concentrações o Se é benéfico ao nosso organismo, ajudando a regular os hormônios da tireoide, por exemplo.

Pensando na análise que os químicos terão que fazer e nos níveis de Se que possivelmente serão determinados, o selênio, nessas amostras, seria um constituinte _____ e o tipo de método de análise mais recomendado seria um _____.

Dessa forma, escolha a alternativa que preencha, respectivamente, as lacunas.

- a) Majoritário; método clássico.
- b) Minoritário; método instrumental.
- c) Traço; método clássico.
- d) Traço; método instrumental.
- e) Minoritário; método clássico.

3. Após uma criteriosa análise das amostras de castanhas do Brasil, os químicos obtiveram os resultados apresentados na Tabela 1.4.

Tabela 1.4 | Teores de selênio, em ppm, determinados na amostra 1 de castanha do Brasil ($n = 3$)

Amostra 1 (Réplicas)	Teores de Se
1	27 ppm
2	22 ppm
3	29 ppm

Fonte: elaborada pela autora.

Qual seria a forma correta de apresentar esses resultados analíticos?

- a) $22 + 5 \text{ ppm}$.
- b) $29 - 7 \text{ ppm}$.
- c) $26 \pm 5 \text{ ppm}$.
- d) $22 + 7 \text{ ppm}$.
- e) 24 ± 3 .

Seção 1.2

Princípios da volumetria

Diálogo aberto

Na primeira seção, abordamos e contextualizamos a química analítica quantitativa e os métodos clássicos de análise, e, em especial, estudamos o procedimento envolvido em um método analítico. Nesta segunda seção, continuaremos a abordar os métodos clássicos de análise, porém, dessa vez, focaremos nas análises volumétricas.

Esse tipo de análise emprega sempre uma solução com concentração conhecida para determinar, por meio de volume, a concentração de uma solução ou de um analito em uma amostra real, que tenha esses parâmetros desconhecidos. Tudo isso feito utilizando procedimentos que envolvam titulações.

Para que você entenda os fundamentos e princípios de uma análise volumétrica e seja capaz de aplicá-los, estudaremos os conceitos de ponto de equivalência e ponto final em uma titulação, além disso, definiremos o conceito de erro em titulações e escolheremos os melhores indicadores em cada tipo de análise, além de aprendermos a construir curvas de titulação.

Será que você se lembra do desafio que abriu essa unidade de ensino? Você, depois de formado, decidiu inovar e se tornar um empreendedor. Para isso, abriu seu próprio laboratório de análises com o foco em métodos clássicos: volumetria e gravimetria. Você também já tem um espaço e já comprou algumas vidrarias. Mas, para uma empresa sobreviver, são necessários clientes que optem por fazer algumas análises em seu laboratório. Assim, esse é seu novo desafio. Com sua empresa devidamente equipada e com os primeiros métodos descritos, você decidiu divulgar o seu novo negócio pela região. Depois de muito procurar, encontra uma agroquímica interessada na prestação dos seus serviços. Essa agroquímica trabalha com a produção de fertilizantes contendo nitrogênio, fósforo e potássio (NPK) e também com correções de acidez de solo em geral, nesse caso, diferentes soluções são preparadas e utilizadas, entre elas, soluções de sais básicos e de bases fracas. Porém, para aumentar a eficiência no

emprego dessas soluções no campo, eles precisam determinar as reais concentrações das soluções compradas e preparadas. Mas, como a empresa não tem essa capacidade analítica, o agrônomo responsável faz a você os seguintes questionamentos: "Conseguiria preparar essas soluções básicas?", "Seria capaz de determinar analiticamente a concentração dessas soluções básicas?", "Como faria isso na prática?" e "Qual o erro aproximado das suas análises?". E agora? Será que você consegue responder a essas questões para o seu primeiro cliente? Enquanto pensa sobre essas questões, por que não aprende sobre volumetria nesta seção? Bons estudos!

Não pode faltar

Na seção anterior, pudemos discutir sobre os métodos analíticos no geral. Mas, agora, é a hora de direcionarmos essa discussão para os métodos analíticos clássicos. Será que você lembra quais são esses métodos clássicos de análise? Temos dois principais métodos clássicos de análise: (1) Gravimetria, que utiliza a propriedade da massa para determinar a concentração do analito, e essa será tema de outra seção deste material; e (2) Volumetria, que utiliza medidas de volume das soluções, para determinar a concentração do analito na amostra, a qual será o foco desta seção.

Para garantir a precisão e a exatidão do método, teremos que determinar os volumes de maneira confiável, para isso, algumas vidrarias específicas utilizadas, como: pipeta, bureta ou balão volumétrico, sendo esses os instrumentos mais precisos para a determinação de volumes em um laboratório. Podemos observar um desenho de cada uma dessas vidrarias na Figura 1.5. Dessa forma, esqueça aquela ideia de preparar uma solução em um bêquer ou em um erlenmeyer, cada vidraria tem a sua devida função e estudaremos isso.

Pipetas: São usadas para transferir volumes, que podem ser fixos, usando uma pipeta volumétrica, ou podem ser variáveis, usando uma pipeta graduada.



Atenção

Ao pipetar, utilize sempre um pipetador ou uma pêra, nunca pipete nenhum líquido com a boca. Pergunte ao seu professor como manusear corretamente esse equipamento.

Buretas: São instrumentos utilizados em titulações, e é nessa vidraria que colocamos o que chamamos de titulante. As buretas possibilitam o escoamento de qualquer volume de solução até a sua capacidade máxima. Geralmente, apresentam uma torneira com a qual é possível controlar o volume e a vazão do líquido dispensado no momento da titulação.

Balões volumétricos: São utilizados para preparar ou diluir soluções, porém têm desvantagem se utilizarem apenas volumes fixos.

Béquer: Pode ser usado de diversas formas, entre elas, para a transferência de um líquido. Porém, por não ser uma vidraria de precisão, não é indicada para mensurar volumes.

Erlenmeyer: Usado apenas no processo de titulação, no qual se adiciona o titulado e a solução indicadora, quando necessário. O seu formato, com a boca mais fechada, ajuda no processo de agitação da solução titulada sem haver perda de volume no processo.

Figura 1.5 | Vidrarias utilizadas em uma análise volumétrica



Fonte: adaptada de: <<http://www.vidrariadelaboratorio.com.br/vidrarias-de-laboratorio-2/>>. Acesso em: 11 set. 2017.



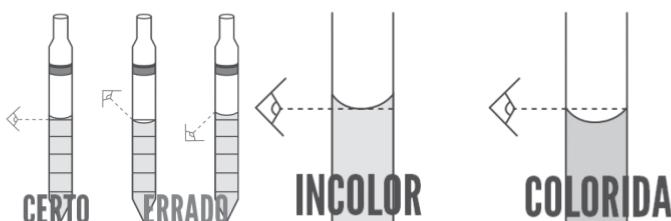
Dica

Para as vidrarias de precisão apresentadas na Figura 1.5 (balão volumétrico, bureta e pipetas), deverão ser tomados alguns cuidados, são eles:

- Sempre devem estar devidamente calibradas.
- Não devem ser secas em estufa, apenas em temperatura ambiente, pois a drástica variação de temperatura pode influenciar em sua calibração.
- Recomenda-se que antes do uso estejam limpas, formando um filme uniforme de líquido no processo de escoamento.
- Todas as bolhas devem ser retiradas, pois elas alteram o volume medido.
- Ao utilizar a bureta, deve-se verificar se não há nenhum vazamento, e, se houver, arrumar antes do processo de titulação.
- Recomenda-se fazer uma ambientalização das vidrarias, processo de molhar e, em seguida, desprezar o líquido.

Para medir os volumes, utiliza-se sempre uma marcação em formato de linha apresentada na vidraria, essa marcação é chamada de menisco. Porém, é preciso ter atenção ao observar o menisco de uma solução, de forma que o olho esteja na posição correta. Assim, o certo é sempre observar o menisco em uma linha reta, ou seja, posicionar o olho na mesma direção do menisco. Se observar o menisco por cima ou por baixo, será feita uma leitura errada do volume, o que se chama de erro de paralaxe. Além disso, soluções incolores devem ser aferidas na linha do menisco e soluções coloridas abaixo do menisco, como pode ser observado na Figura 1.6.

Figura 1.6 | Posições de visualização do menisco



Fonte: adaptada de: <<http://www.biomedicinapadrao.com.br/2014/09/pipeta-um-instrumento-simples-porem-de.html>>. Acesso em: 29 set. 2017.

Agora que você já sabe um pouco sobre as vidrarias utilizadas em uma volumetria, vamos então tentar entender mais sobre esse método. Nas volumetrias utiliza-se a técnica de titulação, e, por isso, muitas vezes encontra-se a denominação desses métodos com métodos titulométricos.

Os métodos titulométricos podem ser utilizados em uma grande gama de análises, por exemplo, em reações ácido-base, de precipitação, de formação de complexos e de oxirredução. Isso é possível desde que a reação em questão tenha estequiometria conhecida, reaja de forma completa e rápida e que seja possível identificar o final da titulação.

Dessa forma, na Figura 1.7 podemos observar a montagem típica de um sistema de titulação, contendo bureta, erlenmeyer e suporte universal. A bureta deverá ficar fixa, com o auxílio de garras, em um suporte universal, e é nela que se adiciona o titulante. Não é sempre, mas, geralmente, o titulante é a substância que tem a concentração conhecida. Já no erlenmeyer adiciona-se o titulado que, geralmente, é a substância que se deseja determinar a concentração, e é no

erlenmeyer que se adiciona um indicador, caso haja a necessidade. Assim, é importante lembrar que todas as titulações são baseadas em uma reação estequiométrica entre algo de que sabemos a concentração real e algo que queremos determinar a concentração por meio do volume de titulante gasto no processo.

Figura 1.7 | Montagem de uma titulação



Fonte: adaptado de: <<https://www.youtube.com/watch?v=14A4BO79KpY>>. Acesso em: 29 set. 2017.

Para determinar essa concentração desconhecida, é importante saber calcular e determinar o ponto de equivalência e o ponto final de uma titulação, que, apesar de próximos, não são iguais. O ponto de equivalência é o ponto no qual a quantidade molar de titulante é equivalente à quantidade molar do titulado ($n_{\text{titulante}} = n_{\text{titulado}}$), ou seja, é o ponto teórico que pode ser calculado previamente ao experimento. Já o ponto final está associado à alteração de uma condição física da solução devido à sua equivalência reacional, dessa forma, este só poderá ser determinado experimentalmente e poderá ser observado pela formação de um precipitado, mudança de colocação, turvamento da solução, mudança no potencial medido ou no pH, entre outros.



Exemplificando

Para entender a diferença entre ponto final e ponto de equivalência, vamos pensar que você está dirigindo o seu carro pela cidade. Você deve saber que, quando o sinal de trânsito fica vermelho, terá que acionar os freios do seu carro, ou seja, é o momento de parar o carro (ponto de equivalência), e, inclusive, sabemos que o semáforo ficará vermelho, por exemplo, a cada 30 segundos como programado anteriormente, ou seja, isso é previamente calculado e determinado. Porém, existe uma diferença

temporal entre a hora que o sinal fica vermelho e a sua resposta física de acionar os freios do carro e ele responder e parar (ponto final). Isso tudo é bem rápido, e muitas vezes nem percebemos essa diferença temporal, igualmente, muitas vezes nem percebemos que existe diferença entre ponto de equivalência (teórico) e ponto final (experimental), mas ela existe, depende de fatores físicos e pode gerar erros na titulação, assim como, se você demorar muito para acionar os freios, poderá causar um acidente (erro indesejável). Por isso, os pontos finais e de equivalência sempre deverão ser os mais próximos possíveis.

Além disso, a diferença entre o ponto de equivalência (teórico) e o ponto final (experimental) é chamada de erro de titulação, por isso tenta-se ao máximo que os dois pontos sejam muito próximos para reduzir o erro. Esse erro pode ser calculado pela seguinte equação: $E_t = v_{pf} - v_{pe}$, em que: E_t é o erro da titulação, v_{pf} é o volume real de titulante gasto para atingir o ponto final e v_{pe} é o volume teórico (calculado) que seria requerido para alcançar o ponto de equivalência (teórico). Para garantirmos um experimento confiável, estima-se que o erro de uma titulação não deva ser maior que 3%.

Assim, para determinar o ponto final de uma titulação e para que ele seja sempre o mais próximo possível do ponto de equivalência, reduzindo os erros, deve-se escolher com cuidado qual a forma física que será utilizada para indicar experimentalmente o ponto final. Nessa escolha, o que ocorre de mais comum é: (1) Eletrodo: Nesse tipo de identificação utiliza-se um ou mais eletrodos, estes medem o potencial da solução durante todo o processo de titulação e, ao deslocarmos o equilíbrio reacional, o potencial medido é modificado. A identificação do ponto final ocorre pela variação brusca de potencial em um dado momento (momento do equilíbrio). Como, nesse caso, utilizamos um eletrodo, essa resposta é instrumental e não humana, porém o eletrodo terá que ser devidamente calibrado para minimizar os erros experimentais. (2) Indicadores: Neste tipo de identificação utilizam-se indicadores, estes são adicionados ao titulado e promovem uma alteração da coloração do meio reacional ao atingir o ponto final, ou, em alguns casos, a própria solução titulada sofrerá alteração de sua coloração indicando o final da titulação. Falaremos desses casos em outra seção deste material. Entre os indicadores mais comuns, estão os indicadores ácido-base, apresentados na Tabela 1.5.

Tabela 1.5 | Indicadores ácido-base importantes

Nome do indicador	Faixa de transição de pH	Mudança de cor
Azul de Timol	1,2 – 2,8 8,0 – 9,6	Vermelho – Amarelo Amarelo – Azul
Amarelo de Metila	2,9 – 4,0	Vermelho – Amarelo
Alaranjado de Metila	3,1 – 4,4	Vermelho – Laranja
Verde de Bromocresol	3,8 – 5,4	Amarelo – Azul
Vermelho de Metila	4,2 – 6,3	Vermelho – Amarelo
Púrpura de Bromocresol	5,2 – 6,8	Amarelo – Púrpura
Azul de Bromotimol	6,2 – 7,6	Amarelo – Azul
Vermelho fenol	6,8 – 8,4	Amarelo – Vermelho
Púrpura de cresol	7,6 – 9,2	Amarelo – Púrpura
Fenoltaleína	8,3 – 10,0	Incolor – Vermelho
Timolftaleína	9,3 – 10,5	Incolor – Azul
Amarelo de Alizarina	10 – 12	Incolor - Amarelo

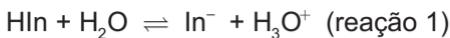
Fonte: adaptada de Skoog (2015, p. 324).



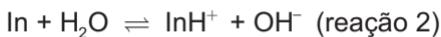
Assimile

O que você não pode esquecer: (1) As vidrarias de precisão de volume são: pipetas, bureta e balão volumétrico. (2) Existem diferenças entre ponto final e ponto de equivalência e essa diferença deve ser pequena, pois é ela que gera o erro da titulação. (3) Para determinar experimentalmente o ponto final de uma titulação podemos usar indicadores colorimétricos e basearemos nossa escolha nas curvas de titulação, mais precisamente no ponto de equivalência.

Muitos dos indicadores são compostos naturais ou sintéticos que exibem colorações diferentes dependendo das variações de pH do meio reacional. Por isso, esses indicadores costumam ser ácidos ou bases orgânicas fracas que dissociadas apresentam uma cor diferente da sua base ou ácido conjugado, como na reação a seguir:



ácido base



base ácido

Dessa forma, utilizando a reação 1, temos que: $K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}$ e, rearranjando, temos: $[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]}$. Assim, sabe-se que o olho humano só consegue perceber a mudança de coloração se a razão entre a parte dissociada e não dissociada ($[\text{HIn}]/[\text{In}^-]$) for menor que 0,1 ou maior que 10, ou seja, cor do indicador ácido: $\frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} \geq \frac{10}{1}$ e cor do indicador básico: $\frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} \leq \frac{1}{10}$. Observaremos a cor do ácido quando: $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10 K_a$ e, a cor da base quando: $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,1 K_a$. Com isso, calculando o logaritmo na base 10 para as equações de K_a e K_b , que representam as reações 1 e 2, temos as seguintes expressões:

$$\begin{aligned}\text{pH}_{(\text{ácido})} &= -\log(10K_a) = pK_a + 1 \\ \text{pH}_{(\text{base})} &= -\log(0,1K_a) = pK_a - 1 \\ \text{Faixa de pH do indicador} &= pK_a \pm 1\end{aligned}$$

As diferenças entre o ponto final e de equivalência e, por consequência, o erro da titulação derivam justamente dessa variação que temos em uma unidade de pH para mais ou para menos em uma titulação com indicador. Dessa forma, podemos minimizar esse erro, escolhendo adequadamente o indicador, ou seja, fazendo com que sua faixa de viragem corresponda com a faixa de viragem da titulação estudada. Para entender como devemos proceder nessa escolha, veremos a seguir como construir uma curva de titulação e verificar a sua faixa de viragem.



Pesquise mais

Além dos indicadores sintéticos apresentados, existem diversos indicadores naturais, como o repolho roxo, que possibilita a criação de uma escala de pH, como pode ser visto na revista *Química Nova na Escola* no link indicado a seguir.

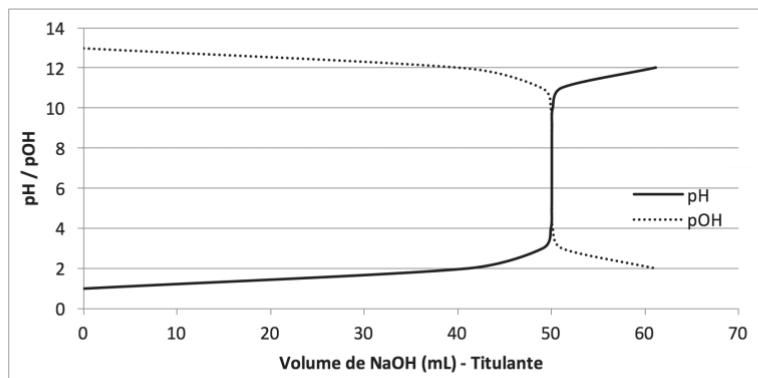
Disponível em: <http://qnesc.sbn.org.br/online/qnesc37_4/07-RSA-181-12.pdf>. Acesso em: 9 set. 2017.

Mas, além do repolho roxo, será que existem outros indicadores naturais? Sugerimos que você pesquise mais e veja o outro artigo da revista *Química Nova na Escola*, no qual vários corantes naturais são utilizados como indicadores.

Disponível em: <<http://qnesc.sbn.org.br/online/qnesc17/a07.pdf>>. Acesso em: 9 set. 2017.

As curvas de titulação são representações gráficas. Até esse momento do curso você já deve saber que um gráfico é plotado sobre coordenadas, as quais denominamos eixos. Nesse caso, usamos um gráfico de eixo x versus eixo y. Assim, para essas curvas de titulação plotaremos no eixo x o volume de titulante gasto (solução que fica na bureta e possibilita a medida de volume durante todo o processo) e no eixo y podemos escolher uma variável, o mais comum, é plotarmos a concentração do titulante ou a concentração do analito em função de p ($-\log_{10}[x]$), por exemplo, $pH = -\log_{10}[H^+]$. Assim, obteremos uma curva sigmoidal, que pode ser observada na Figura 1.8

Figura 1.8 | Gráfico de volume de NaOH (mL) versus pH da solução



Fonte: Skoog (2015, p. 316).



Pesquise mais

Ficou interessado em construir e simular uma titulação sem sair da sua casa? Então pesquise e aprenda mais sobre curvas de titulação com o sistema desenvolvido pelo Professor Ivano Gutz no link indicado a seguir. Para utilizá-lo, você só precisará do programa Excel® instalado no seu computador, e ele fará uma simulação completa de titulações, desenvolverá os equilíbrios ácido-base e o ajudará a fazer os cálculos de pH.

Disponível em: <<http://www.iq.usp.br/gutz/Curtipot.html#Download>>. Acesso em: 13 set. 2017.

E, ainda, se você já pensou em desenvolver um novo software, veja também o artigo da revista *Química Nova na Escola* no qual é apresentado um novo software para o ensino de química: Titulando 2004.

Disponível em: <<http://qnesc.sqb.org.br/online/qnesc22/a07.pdf>>. Acesso em: 9 set. 2017.

Para a construção da Figura 1.8, utilizamos uma titulação teórica entre: (1) Titulante: NaOH ($0,1000 \text{ mol.L}^{-1}$) e (2) Titulado: 50,00 mL de HCl ($0,1000 \text{ mol.L}^{-1}$), e os dados dessa titulação estão apresentados na Tabela 1.6. Na maioria das vezes, utilizamos o software Excel® para a plotagem dos gráficos.

Tabela 1.6 | Variações de concentrações e pH/pOH em uma titulação NaOH ($0,1000 \text{ mol.L}^{-1}$) \times 50,00 mL de HCl ($0,1000 \text{ mol.L}^{-1}$)

Volume de NaOH (mL)	$[\text{H}_3\text{O}^+]$ mol.L $^{-1}$	pH	pOH
0,00	0,1000	1,00	13,00
40,91	0,0100	2,00	12,00
49,01	$1,000 \times 10^{-3}$	3,00	11,00
49,90	$1,000 \times 10^{-4}$	4,00	10,00
49,99	$1,000 \times 10^{-5}$	5,00	9,00
49,999	$1,000 \times 10^{-6}$	6,00	8,00
50,00	$1,000 \times 10^{-7}$	7,00	7,00
50,001	$1,000 \times 10^{-8}$	8,00	6,00
50,01	$1,000 \times 10^{-9}$	9,00	5,00
50,10	$1,000 \times 10^{-10}$	10,00	4,00
51,10	$1,000 \times 10^{-11}$	11,00	3,00
61,11	$1,000 \times 10^{-12}$	12,00	2,00

Fonte: Skoog (2015, p. 315).

Além disso, é possível visualizar tanto na Figura 1.8 quanto na Tabela 1.6 que, em determinado momento da titulação, uma pequena variação no volume de NaOH adicionado causou uma grande alteração de pH/pOH. Essa variação é o que chamamos de ponto de viragem e exatamente em pH = 7 temos o ponto de equivalência, que seria o ponto no qual adicionamos exatamente 50,00 mL de NaOH e o ponto final é observado nesse momento, ou muito próximo, por isso, é importante escolher um indicador que tenha seu ponto de viragem também na mesma faixa.



Refletá

Agora é sua vez de pensar. Sabendo que a variação brusca da titulação da Figura 1.8 ocorre entre os pHs 4 e 10 e que o ponto de equivalência calculado ocorre em pH = 7, utilize os dados dispostos na Tabela 1.5, que lista a faixa de viragem de vários indicadores, e aponte os indicadores que você poderia escolher para essa titulação.

Sem medo de errar

Você, empreendedor, dono de um laboratório de análises químicas com o foco em métodos clássicos de análise, conseguiu seu primeiro cliente, uma agroquímica que precisa determinar analiticamente a concentração das soluções básicas (sais básicos e bases fracas) preparadas para a correção de acidez do solo. A agroquímica em questão não tem essa capacidade analítica e o agrônomo responsável lhe faz algumas questões: você conseguiria preparar essas soluções e determinar suas concentrações reais? Como isso seria feito na prática? Qual seria o erro aproximado dessas análises?

Assim, o seu cliente quer uma descrição do método que você utilizará e dados analíticos sobre esse método. Lembrando que não existe um único caminho para a resolução desse problema, vamos aos melhores caminhos que poderiam ser adotados, com base nas informações disponíveis nesta seção.

O primeiro ponto a ser pensado é no preparo das soluções de sais e bases fracas. A grande maioria dos sais e bases fracas é encontrada em laboratório em sua forma sólida, ou seja, para preparar as suas soluções, seria necessário pesar uma massa desses sais ou bases, dissolvê-los em água e, na sequência, transferi-los para um balão volumétrico e ajustar o menisco para o volume final requerido da solução, lembrando que um erro comum é preparar soluções em bêqueres e não em balões volumétricos. Além disso, você poderia dizer sobre a importância de todos os equipamentos (balança) e vidrarias (balão volumétrico, pipetas e bureta) estarem devidamente calibrados e limpos.

Resolvidos os problemas quanto ao preparo das soluções, é preciso pensar na determinação das concentrações analíticas das soluções em questão. Assim como todas as soluções preparadas são básicas, você poderia propor uma titulação com um ácido padronizado, por exemplo, ácido clorídrico (HCl), e, a partir do volume gasto de HCl na bureta, seria possível determinar a concentração das soluções básicas utilizadas pela agroquímica.

Mas, não acabamos aqui, temos ainda que escolher uma forma de determinar o ponto final da titulação. Existem dois métodos, com eletrodos ou com indicadores. Como o seu laboratório de análises está começando e a verba é restrita, acreditamos que a melhor opção

seja escolher um indicador para essa titulação. Mas qual o melhor indicador para ser escolhido?

Como o ponto de equivalência desses casos ocorrem aproximadamente em pH 7, poderíamos pensar um indicador que opere nessa faixa de viragem. Assim, utilizando a Tabela 1.5, verificamos que os indicadores mais indicados seriam: azul de bromotímol, vermelho de fenol e purpura de cresol ou algum outro que você possa pesquisar que a viragem atenda também a faixa de pH = 7,0. Digamos que ficamos então entre esses três, ainda assim, teríamos que escolher apenas um, ou, se houver tempo e recurso, poderíamos testar os três e verificar se todos apresentam resultados semelhantes. Mas, no caso de escolhermos apenas um, como faríamos isso? Sugerimos que pense nas seguintes questões: (1) melhor visualização da viragem, quanto mais diferente as cores, melhor será a visualização da viragem diminuindo o erro, (2) disponibilidade e custo comercial de cada um dos indicadores e (3) possíveis interferências dos indicadores em sua reação. Pensados todos esses critérios, teríamos como esperado um erro inferior a 3% (erro aproximado de uma análise volumétrica utilizando indicadores), com um baixo custo, sendo possível atender à demanda do cliente.

Avançando na prática

Mais de um ponto de viragem!

Descrição da situação-problema

Você foi contratado para trabalhar no setor de controle de qualidade de matéria-prima em uma grande indústria alimentícia, e uma das matérias-primas mais consumidas nessa indústria é o ácido fosfórico (H_3PO_4), amplamente empregado como acidulante, em especial, nos refrigerantes com base de cola. Para avaliar a real concentração do ácido comprado pela indústria, você terá que utilizar processo de titulação com indicadores, porém, sabe-se que o ácido fosfórico apresenta dois pontos de viragem bastante nítidos e distintos, são eles: (1) pH = 4,67 e (2) pH = 9,76, aproximadamente. Você tem à sua disposição todos os indicadores listados na Tabela 1.5 apresentada nesta seção de estudo, qual desses indicadores você escolheria para a titulação em questão? Quantos pontos de viragem você teria de visualizar?

Resolução da situação-problema

Primeiramente, vale ressaltar que você terá que visualizar dois pontos de viragem distintos. Assim, observando a Tabela 1.5, percebe-se que não há um único indicador que seja capaz de identificar os dois pontos de equivalência mencionados. Porém, é possível utilizar uma mistura de indicadores para que seja possível a visualização do ponto final nessa titulação. Novamente, você poderá tomar vários caminhos para resolver essa questão, mas fica uma sugestão para ser pensada. No 1º ponto de equivalência: alaranjado de metila, vermelho de metila e verde de bromocresol; no 2º ponto: timoftaleína ou a fenolftaleína. Obtendo-se as seguintes combinações:

Alaranjado de Metila + Timoftaleína

Início pH=4,67 pH=9,76

Vermelho \rightleftharpoons Laranja \rightleftharpoons Azul (visualiza verde)

Alaranjado de Metila + Fenolftaleína

Início pH=4,67 pH=9,76

Vermelho \rightleftharpoons Laranja \rightleftharpoons Vermelho (visualiza púrpura)

Vermelho de Metila + Timoftaleína

Início pH=4,67 pH=9,76

Vermelho \rightleftharpoons Amarelo \rightleftharpoons Azul (visualiza verde)

Vermelho de Metila + Fenolftaleína

Início pH=4,67 pH=9,76

Vermelho \rightleftharpoons Amarelo \rightleftharpoons Vermelho (visualiza púrpura)

Verde Bromocresol + Fenolftaleína

Início pH=4,67 pH=9,76

Amarelo \rightleftharpoons Azul \rightleftharpoons Vermelho (visualiza púrpura)

Faça valer a pena

1. Você trabalha em um laboratório analítico. Diariamente, prepara diversas soluções e faz a análise de várias amostras. Pela manhã, foi solicitado que você deixasse tudo preparado para um processo de titulação. Para isso, você deverá executar as seguintes tarefas: (1) preparar 500 mL de uma solução de ácido clorídrico 0,1 mol.L⁻¹, que será o titulante, (2) diluir 15 mL da amostra em água e adicionar o indicador, e (3) montar o sistema de titulação. Sabe-se que ácido clorídrico é comercializado em uma solução líquida P.A. com título 37%, o equivalente a 12 mol.L⁻¹.

A respeito dos procedimentos e das vidrarias utilizadas no processo, temos as afirmações que seguem:

- I) Na primeira etapa, seria necessário o uso de uma pipeta graduada.
- II) Na segunda etapa, utilizaríamos uma pipeta volumétrica de 15 mL.
- III) Na segunda etapa, a amostra seria diluída em um bêquer e adicionaríamos o indicador.
- IV) Na terceira etapa, preencheríamos a bureta com amostra.
- V) Na terceira etapa, preencheríamos a bureta com a solução de ácido clorídrico.

De acordo com as afirmações expostas, quais seriam as verdadeiras?

- a) Apenas I, II e V.
- b) Apenas I, III e IV.
- c) Apenas I, III e V.
- d) Apenas II, III e IV.
- e) Apenas II, III e V.

2. A anilina, nome popular, é empregada em uma vasta gama de indústrias, entre elas, na indústria agrícola, como antioxidante e também, como estabilizante de explosivos e do látex, usado na produção de preservativos masculinos. Porém, o seu nome e uso foram vinculados erroneamente a sinônimo de corante, isso porque a anilina é uma das principais matérias-primas de diversos corantes. Seu nome científico é amino-benzeno, e, dessa forma, está classificada como uma amina. As aminas são compostos orgânicos que apresentam como uma de suas propriedades químicas o caráter básico. Dessa forma, é possível determinar a concentração de anilina presente em diversos tipos de amostras por meio de uma titulação tipo ácido-base.

Sabendo que a anilina, em uma titulação com um ácido forte, por exemplo, ácido clorídrico, tem um ponto de equivalência dentro da faixa de pH = 2

e pH = 3 ($K_b = 4,3 \cdot 10^{-10}$), das alternativas que seguem, qual será o indicador mais adequado para a titulação proposta?

- a) Fenolftaleína.
- b) Azul de bromotimol.
- c) Amarelo de metila.
- d) Azul de timol.
- e) Alaranjado de metila.

3. As proteínas são biomoléculas extremamente importantes à nossa vida. Elas são formadas por extensas cadeias de aminoácidos. O interessante desse caso é que o grupo amino confere um caráter levemente básico aos aminoácidos, e, por consequência, às proteínas, e o grupo dos ácidos carboxílicos confere um caráter levemente ácido. Um exemplo de aminoácido que constitui as proteínas de nosso organismo é o ácido aspártico, que, na indústria alimentícia, é combinado com a fenilalanina para produzir o aspartame, adoçante sintético mais doce e menos calórico que o açúcar comum (sacarose). Na prática, a determinação de aminoácido é feita por meio de cromatografia líquida, pois o ponto de viragem desses aminoácidos é de difícil visualização, devido a seus pK_a 's ($pK_{a1} = 1,99$ e $pK_{a2} = 9,90$).

O texto fala sobre a difícil visualização do ponto de viragem da titulação de um aminoácido. Usando seus conhecimentos sobre titulação, escolha a alternativa que contenha o termo correto associado ao ponto de viragem descrito no texto.

- a) Ponto de equivalência.
- b) Ponto final.
- c) Erro da titulação.
- d) Indicadores.
- e) Curva de titulação.

Seção 1.3

Preparo de soluções em química analítica quantitativa

Diálogo aberto

Nesta terceira seção, trabalharemos com o preparo e padronização de soluções, uma das tarefas mais executadas pelos químicos nos diversos laboratórios de análises. Essa tarefa é tão importante, que, no material anterior de química analítica qualitativa, esse assunto já foi abordado. Mas, o enfoque nesta seção é outro, sempre pensando no método quantitativo proposto. Como estamos estudando e focados nos métodos quantitativos, a importância de sabermos precisamente a concentração das soluções utilizadas é fundamental, e, por isso, grande parte desta seção é dedicada à padronização das soluções e ao uso de padrões primários nesse processo e nos cálculos estequiométricos envolvidos.

A maior parte dos estudantes tem grandes dificuldades com a execução de cálculos estequiométricos, porém eles são uma importante ferramenta que nós utilizamos no nosso dia a dia, assim, trazemos neste material diferentes exemplos e aplicações práticas no intuito de auxiliar a sua aprendizagem. Além disso, temos um experimento proposto que demandará de você e de seus parceiros de laboratório a utilização desses cálculos para resolução de um problema analítico real de preparo e de padronização de soluções.

Falando em problema real, você lembra que, ao começarmos esta unidade, decidiu abrir seu próprio laboratório de análises? Sim, agora você já tem um laboratório analítico montado, com métodos clássicos de análise (volumetria e gravimetria) e já atendeu o seu primeiro cliente, que foi uma agroquímica que precisava efetuar uma titulação. Os trabalhos com a agroquímica foram um sucesso, e você começou a ganhar notoriedade no ramo, conquistando, assim, o seu segundo cliente.

Desta vez, você prestará serviço para uma indústria farmacêutica de pequeno porte, que tem como principal produto um antiácido

estomacal. Devido à contenção de custos, a farmacêutica decidiu terceirizar a etapa de padronização e controle de qualidade do produto final para o seu laboratório. Assim, o farmacêutico responsável pela empresa faz a você os seguintes questionamentos: "O seu laboratório consegue sugerir um método prático de padronização para essa solução de antiácido estomacal?"; "Seu laboratório teria capacidade prática e analítica de preparo e padronização de uma grande batelada de amostras dessa indústria farmacêutica?"; "Você conseguiria apontar alguma limitação da técnica de padronização?". O farmacêutico faz todos esses questionamentos já pensando na possibilidade de terceirização desse e de outros processos da empresa para o seu laboratório.

E agora? Você terá capacidade prática para preparar, padronizar e analisar uma grande quantidade de amostras? Quais as limitações dos métodos empregados atualmente em seu laboratório? Vamos pensar e trabalhar um pouco? Vamos tentar ajudá-lo a encontrar essa solução.

Não pode faltar

Antes de iniciarmos a ideia de preparar soluções, você conseguiria definir o que é uma solução? Uma solução pode ser definida como uma mistura química homogênea entre duas ou mais substâncias, denominadas solvente e soluto(s) (KOTZ, 2015). O solvente é o componente majoritário da solução e os solutos são as outras substâncias presentes na solução em menores proporções, assim, o termo concentração surge para explicar a quantidade de soluto que está dissolvida em uma quantidade de solvente. As concentrações das soluções podem ser expressas de diversas formas, porém, neste material, foram separados os três tipos de concentrações mais importantes para a química analítica quantitativa, são elas:

(1) Concentração molar ou molaridade: Definida pela razão entre o número de mols do soluto dissolvidos em um determinado volume de solução. Lembrando que a unidade para número de mols é sempre o mol e para volume da solução é sempre em litros, como podemos observar na Equação 1.

$$M \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1}) = \frac{\text{Número de mols do soluto (mol)}}{\text{Volume da solução (L)}} \text{ Equação (1).}$$

(2) Concentração molar: Definida pela razão entre massa do soluto, em gramas, dissolvida em um determinado volume de solução, em litros, como apresentada na Equação 2.

$$C \text{ (g} \cdot \text{L}^{-1}) = \frac{\text{Massa do soluto (g)}}{\text{Volume da solução (L)}} \text{ Equação (2).}$$

(3) Razão massa/volume ou porcentagem massa/volume: Definida pela razão entre massa do soluto, em gramas, dissolvida em um determinado volume de solução, em mililitros, multiplicado por 100%, como apresentada na Equação 3.

$$R (\%) = \frac{\text{Massa do soluto (g)}}{\text{Volume da solução (mL)}} \cdot 100\% \text{ Equação (3).}$$



Exemplificando

Para você entender a importância de mencionarmos a correta concentração de uma solução, especialmente em termos de unidade, trabalharemos com o exemplo do ácido clorídrico (HCl). Esse ácido é comercializado em uma solução aquosa, e, em seu rótulo, geralmente está apresentada a seguinte informação: 36,0% em massa de HCl. Sabendo que esse ácido tem massa molecular de 36,5 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$, vamos converter essa concentração percentual para as concentrações molar e molar.

a) Concentração molar:

$$36,0\% = \frac{36 \text{ g de HCl}}{100 \text{ mL de solução}} \cdot \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{36,5 \text{ g}} = 9,86 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

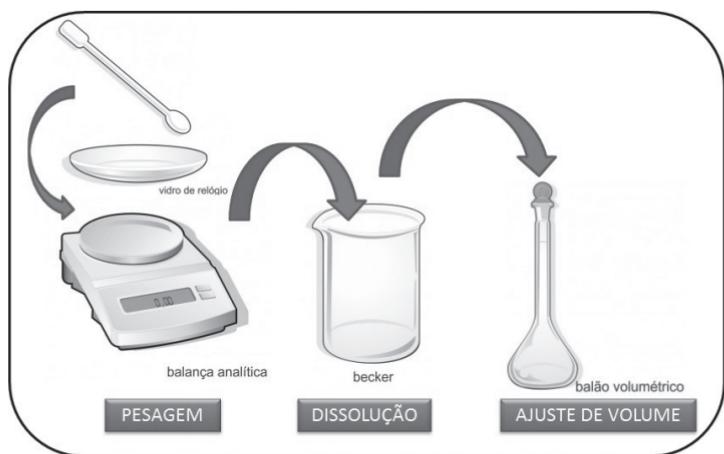
b) Concentração molar:

$$36,0\% = \frac{36 \text{ g de HCl}}{100 \text{ mL de solução}} \cdot \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} = 360 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$$

Assim, partindo-se de qualquer tipo de concentração é possível obter outro tipo de concentração e, além disso, é possível perceber que os valores obtidos são distintos entre as três diferentes concentrações observadas.

Portanto, antes de preparar uma solução, será necessário que você saiba qual a concentração correta requerida e, dessa forma, faça as contas necessárias, para partir de uma massa ou de um volume que seja possível obter a solução desejada. Na prática, para preparamos uma solução partindo de um soluto sólido, teremos, primeiramente, que calcular a massa de sólido requerida (utilizamos na maior parte das vezes a massa molecular da substância para efetuarmos esse cálculo, pois ele fornece a relação entre massa e número de mols). Na sequência, pesamos esse sólido com auxílio de uma balança analítica e o dissolvemos completamente com o solvente utilizando um béquer. Após a dissolução, tessa mistura é cuidadosamente transferida para um balão volumétrico e o menisco é aferido, como mostrado na Figura 1.9.

Figura 1.9 | Preparo de uma solução partindo-se de um composto sólido



Fonte: adaptada de: <<http://www.vidriariadelaboratorio.com.br/vidrarias-de-laboratorio-2/>>. Acesso em: 26 set. 2017.

Quando vamos preparar uma solução partindo de uma solução já existente, seja ela um padrão ou uma solução mais concentrada, teremos, primeiramente, que calcular qual a alíquota (volume) que retiraremos da solução mais concentrada para preparamos a solução diluída. Para isso, você sempre poderá utilizar a fórmula: $C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2$, em que: C_1 é a concentração da solução estoque e V_1 é o volume da solução estoque, C_2 é a concentração da solução preparada e V_2 é o volume da solução preparada. Na prática, temos os valores de C_1 , C_2 e V_2 e calcularemos o V_1 , ou seja, a alíquota que retiraremos da solução concentrada.



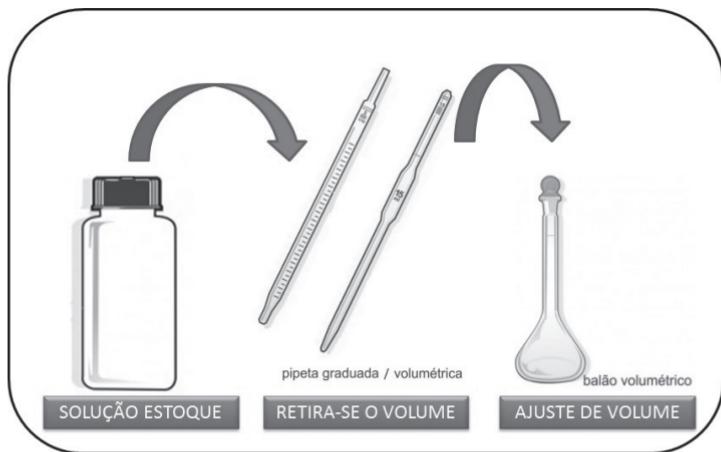
Continuando a utilizar o mesmo exemplo do ácido clorídrico, temos no laboratório a solução estoque de 36,0% em massa do ácido e precisamos preparar 200 mL de solução 1,00 mol.L⁻¹. Vamos usar nossa fórmula: $C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2$ para calcularmos a alíquota que será retirada da solução estoque. Assim, a primeira coisa que temos que observar é que sempre devemos usar a mesma métrica de unidades, por exemplo, não podemos colocar na fórmula uma concentração em % e outra em mol.L⁻¹ ou um volume em L e outro em mL. Dessa forma, teríamos que converter os 36,0% para a unidade de mol.L⁻¹, como feito anteriormente, partindo desse ponto, então, fazemos o seguinte cálculo:

$$9,86 \text{ mol.L}^{-1} \times V_1 = 1,00 \text{ mol.L}^{-1} \times 200 \text{ mL}$$
$$V_1 = 20,3 \text{ mL}$$

Assim, é possível perceber que teríamos que retirar uma alíquota de 20,3 mL da solução estoque para preparar 200 mL da solução com concentração de 1,00 mol.L⁻¹.

Na prática, utilizamos uma pipeta, graduada ou volumétrica, para retirarmos a alíquota calculada da solução estoque e transferirmos cuidadosamente para um balão volumétrico, onde aferimos o menisco, como mostrado na Figura 1.10.

Figura 1.10 | Preparo de uma solução partindo de uma solução estoque líquida



Fonte: adaptada de: <<http://www.vidrariadelaboratorio.com.br/vidrarias-de-laboratorio-2/>>. Acesso em: 26 set. 2017.



Atenção

Não se esqueça de que cada vidraria tem sua função específica:

- Pipetas são usadas para transferir volumes com precisão.
- Béqueres são usados para diluir as soluções e transferir volumes.
- Erlenmeyers são usados para fazer titulações.
- Balões volumétricos são utilizados para o preparo de soluções.

Assim, nunca prepare uma solução em um béquer, considerando aquele volume como preciso, e nunca dilua e transfira volumes usando um erlenmeyer, use para isso um béquer.

Se a solução preparada não partiu de um sólido puro ou de uma solução padrão, na maioria das vezes, teremos que padronizar essa solução, pois só assim será possível garantir que a solução preparada tem a concentração que foi calculada. Para efetuar uma padronização, utilizamos um processo de titulação, como já visto na seção anterior deste material. Assim, teremos como titulante (bureta) a solução que iremos padronizar, por exemplo, o ácido clorídrico preparado, e, como titulado (erlenmeyer) um padrão. Esse padrão pode ser um padrão primário ou secundário.



Refita

Agora é sua vez de pensar um pouco, será que realmente todas as vezes que preparamos soluções temos que fazer a sua padronização? Em quais casos temos que padronizar? Em quais casos não temos que padronizar a solução preparada?

Um padrão primário é um composto altamente purificado utilizado como material de referência em métodos titulométricos ou de massa (SKOOG, 2015), porém para que uma substância possa ser considerada um padrão primário, deverá atender algumas exigências, entre elas: (1) alto grau de pureza (99,95%) ou ser de fácil purificação; (2) ter fácil secagem; (3) ser estável no estado sólido ou em solução; (4) não ser higroscópico; (5) não reagir com a luz; (6) ter boa disponibilidade comercial; (7) ter alta massa molecular, para minimizar erros de pesagem; (8) reagir estequiométricamente com a substância que se pretende padronizar. Assim, devido a esses critérios, poucas substâncias podem ser consideradas padrões primários, entre os mais

utilizados em laboratório temos o biftalato de potássio ($KHC_8H_4O_4$), ideal para padronizar bases, e o carbonato de sódio (Na_2CO_3), ideal para padronizar ácidos.



Pesquise mais

Você sabia que a farmácia é um excelente lugar para encontrar padrões primários e soluções indicadoras? Não está acreditando? Leia o artigo da revista *Química Nova na Escola*, no qual os autores mostram como é possível padronizar ácidos e bases utilizando padrões que encontramos na farmácia.

Disponível em: <<http://qnesc.sbn.org.br/online/qnesc25/eeq02.pdf>>. Acesso em: 29 set. 2017.

Visto a dificuldade de encontrar padrões primários, podemos utilizar ainda padrões secundários. Esses padrões são substâncias que tiveram a pureza determinada a partir de análises químicas em laboratórios certificados e suas exigências são: (1) ter estabilidade por um longo período; (2) reagir rapidamente e estequiometricamente com o analito; (3) ter passado por um processo de certificação.



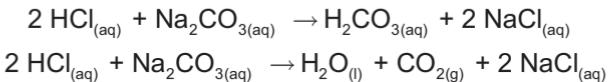
Pesquise mais

O número de laboratórios que preparam materiais de referência e padrões analíticos vem crescendo no mundo, porém ainda são limitados, entre os mais antigos e conceituados laboratórios de preparo de padrões, há o *National Institute of Standards and Technology* (NIST), que é uma excelente fonte desses padrões. Sugerimos que você pesquise mais e verifique o site do NIST. Disponível em: <<https://www.nist.gov/>>. Acesso em: 26 set. 2017

Dessa forma, é possível, utilizando padrões primários, padronizar soluções preparadas em laboratório. Ao padronizarmos essas soluções, saberemos sua real concentração analítica, e, assim, elas poderão se tornar padrões secundários em futuras análises ou determinações. Para que seja possível entendermos o emprego e os cálculos que envolvem uma padronização, vamos utilizar uma situação hipotética, na qual preparamos uma solução de HCl 0,100 mol.L⁻¹, e vamos padronizá-la com o padrão primário carbonato de sódio (Na_2CO_3), que tem massa molecular 106,0 g.mol⁻¹, ou seja, vamos descobrir se a solução de

HCl preparada tem mesmo 0,100 mol.L⁻¹ de concentração ou não, descobrindo, assim, sua real concentração.

A primeira etapa é escrever a reação envolvida no processo de padronização:



Na primeira reação, percebemos que 2 mols de ácido clorídrico reagem com 1 mol de carbonato de sódio formando 2 mols de cloreto de sódio e 1 mol de ácido carbônico, porém o ácido carbônico formado é instável e se decompõe em água e ácido carbônico, como mostrado na segunda reação apresentada.

A segunda etapa é determinar a massa que pesaremos do padrão primário. Para isso, teremos que considerar os seguintes pontos: (1) como o padrão primário é sólido, o ideal é dissolvê-lo em água no erlenmeyer, sendo este a solução titulada; (2) o ideal em uma titulação é sempre gastarmos aproximadamente metade do volume da bureta, assim, diminuímos os erros envolvidos na titulação (os volumes mais comuns de buretas que são comercializadas são as de 25 mL e de 50 mL); (3) temos que considerar a estequiometria da reação.

Para o nosso caso, vamos supor que a solução de HCl terá a concentração real de 0,100 mol.L⁻¹, que vamos utilizar uma bureta de 50 mL, ou seja, queremos gastar aproximadamente 25 mL (0,025 L) do seu volume e, como visto na reação, sabermos que a estequiometria da reação, nesse caso, é 2:1, ou seja, 2 mols de ácido clorídrico consomem 1 mol do padrão primário, e que a massa molecular (MM) do padrão primário é 106,0 g.mol⁻¹. Dessa forma, é possível calcular a massa de padrão que deveremos pesar para essa titulação, como mostrado na seguinte relação:

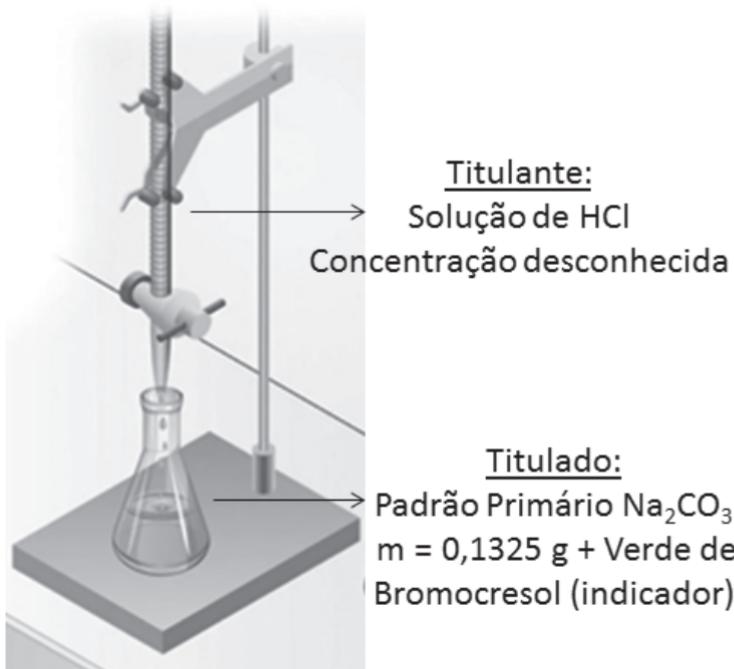
$$\frac{\text{m}_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{1 \text{ L}_{\text{HCl}}} = \frac{0,100 \text{ mol}_{\text{HCl}}}{0,025 \text{ L}_{\text{HCl}}} \quad \frac{1 \text{ mol}_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{2 \text{ mol}_{\text{HCl}}} \quad \frac{106,0 \text{ g}_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{1 \text{ mol}_{\text{Na}_2\text{CO}_3}} = 0,132 \text{ g de Na}_2\text{CO}_3$$

Concentração do HCl $\frac{1}{2}$ volume da bureta Estequiometria da reação MM do padrão primário Massa pesada de padrão primário

Assim, sabemos que devemos pesar 0,132 g de carbonato de sódio, transferimos essa massa para um erlenmeyer, adicionamos água destilada suficiente para solubilizar o padrão primário e, por último, adicionamos algumas gotas do indicador, que, nesse caso hipotético,

utilizaremos o verde de bromocresol. Feito isso, completamos a bureta com a solução de HCl que iremos padronizar e ajustamos o menisco, como mostra o esquema da Figura 1.11.

Figura 1.11 | Montagem da titulação do caso hipotético de padronização de HCl com Na_2CO_3



Fonte: adaptada de: <<https://www.youtube.com/watch?v=14A4BO79KpY>>. Acesso em: 29 set. 2017.

Após a montagem do experimento (Figura 1.11), iniciamos a titulação e anotamos o volume de HCl gasto. Para esse caso hipotético, consideraremos um volume de 22,4 mL de HCl gastos na bureta e, dessa forma, procedemos as seguintes contas para a determinação da concentração real de HCl:

$$C_{\text{HCl real}} = \frac{0,132 \text{ g}_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{106,0 \text{ g}_{\text{Na}_2\text{CO}_3}} \times \frac{1 \text{ mol}_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{1 \text{ mol}_{\text{Na}_2\text{CO}_3}} \times \frac{2 \text{ mol}_{\text{HCl}}}{1 \text{ mol}_{\text{Na}_2\text{CO}_3}} \times \frac{1}{0,0224 \text{ L}_{\text{HCl}}} = 0,111 \text{ mol.L}^{-1} \text{ de HCl}$$

Massa do padrão MM do padrão primário Estequiometria da reação Volume de HCl gasto na bureta

Com isso, é possível perceber que a solução de HCl que havia sido preparada não tinha a concentração de $0,100 \text{ mol.L}^{-1}$ e sim

a concentração de $0,111 \text{ mol.L}^{-1}$. Essa pequena diferença já seria suficiente para causar muitos erros em análises futuras utilizando essa solução, assim, com esse caso hipotético, demonstramos a importância de utilizarmos os procedimentos de padronização e a forma correta de efetuar e apresentar os cálculos que envolvem uma padronização. Além disso, após a padronização, o HCl tornou-se um padrão secundário e poderá ser empregado em futuras titulações como padrão. Lembrando que você poderá utilizar contas semelhantes para qualquer caso de padronização, porém os valores de massa molecular e da estequiometria da reação terão que ser reconsiderados.

Com tudo que foi exposto, em toda esta unidade de ensino, foi possível perceber que os métodos clássicos são amplamente utilizados em química analítica quantitativa e que, além disso, a análise volumetria mostra-se uma técnica analítica extremamente útil especialmente quando temos que determinar a concentração de analitos em soluções. Porém, existem alguns fatores que devemos levar em conta, pois estes podem limitar o emprego da técnica de volumetria. Entre esses fatores, podemos citar: (1) Dificuldade de trabalhar com amostras/analitos pouco solúveis, isso porque, em volumetria, é necessário que o analito esteja completamente solúvel para que seja possível fazer uma relação molar entre o padrão analítico e o analito a fim de determinar sua real concentração. (2) Dificuldade de empregar a técnica para amostras fortemente coloridas, isso porque, geralmente, empregamos indicadores colorimétricos, que terão interferência dessa cor, um método plausível para a resolução desse problema seria o emprego de um eletrodo seletivo em vez de um indicador colorimétrico. (3) Dificuldade de encontrar um indicador adequado, isso não é problema quando trabalhamos com uma reação do tipo ácido-base, porém, quando utilizamos outros tipos de equilíbrios químicos, como de solubilidade, complexação e óxido-redução, encontrar um indicador adequado pode dar muito trabalho ou até mesmo inviabilizar o procedimento. (4) Disponibilidade de padrões primários e/ou secundários que reajam estequiométricamente com o analito. (5) O tempo de análise longo quando comparado com técnicas/métodos instrumentais.



Nesta seção, foram abordados muitos termos importantes para a química analítica quantitativa, assim, vamos juntos fazer uma revisão e assimilar esses conceitos?

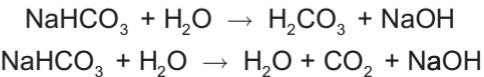
- Solução: mistura de solvente, constituinte majoritário, e soluto(s), constituinte(s) minoritário(s).
- Concentração: quantidade do soluto presente em determinada quantidade de solvente, podendo ser expressa em diferentes unidades.
- Padrão primário: são substâncias de referência, que devem ter alto grau de pureza, fácil secagem, ser estáveis, não ser higroscópicos, não reagir com a luz, ter boa disponibilidade comercial, alta massa molecular e reagir estequiométricamente com a substância a ser padronizada.
- Padrão secundário: são substâncias que tiveram a pureza determinada a partir de análises químicas. Essas substâncias também devem ser estáveis, reagir estequiométricamente com o analito e ter passado por um processo de padronização.
- Padronização: é um procedimento analítico, que utiliza uma substância padrão, primária ou secundária para determinar a concentração de soluções e/ou analitos em amostras. Nesse procedimento, é importante que tenhamos uma reação estequiométrica, pois sempre faremos uma relação e comparação molar.

Sem medo de errar

Sua empresa de análises químicas tem se destacado no mercado, e você conseguiu mais um cliente. Desta vez, você terá que resolver o problema de padronização de um antiácido estomacal, principal produto do seu cliente, uma pequena indústria farmacêutica. Para isso, você terá que responder às seguintes questões: (1) Qual método de padronização você poderia adotar para esse antiácido? (2) Você terá capacidade prática para preparar, padronizar e analisar uma grande quantidade de amostras dessa empresa? (3) Existe alguma limitação para a técnica de volumetria e de padronização? Vamos pensar e trabalhar um pouco?

Primeiramente, temos que pensar no produto principal dessa farmacêutica, que é um antiácido estomacal. Se o produto é um antiácido, muito provavelmente será uma base. Se você pesquisou um

pouco, pôde perceber que a maior parte dos antiácidos estomacais é na verdade um sal básico, como o bicarbonato de sódio (NaHCO_3), que, na presença de água, age como uma base, como mostrado nas reações:



Assim, para padronizar essa solução de antiácido, teríamos que utilizar um padrão primário e/ou secundário ácido, para que fosse possível ocorrer uma reação rápida e estequiométrica. Dessa forma, utilizando as substâncias mencionadas na seção, se sua opção fosse utilizar um padrão primário, você poderia usar uma solução de biftalato de potássio, ou, se sua opção fosse empregar uma solução de padrão secundário, você poderia utilizar uma solução padronizada de HCl, como podemos observar nas reações que seguem:



Respondida sua primeira questão, ainda temos outras questões para serem pensadas, que acabam estando relacionadas, pois a ideia de capacidade prática de preparo, padronização e análise de uma grande quantidade de amostras está diretamente relacionada com as limitações práticas do emprego da técnica de volumetria e padronização.

Assim, entre as limitações do emprego da técnica, temos a dificuldade de trabalhar com analitos pouco solúveis, com amostras fortemente coloridas, e de encontrar um indicador adequado ou padrões primários e/ou secundários que reajam estequiométricamente com o analito. Mas a principal limitação que teríamos para atender a essa indústria seria o tempo de análise.

Isso porque, quando falamos em preparar e analisar uma grande batelada de amostras, os métodos clássicos de análise ficam limitados, quando comparados aos métodos instrumentais, sendo o tempo o fator determinante a ser pensado para verificar a possibilidade de atender o cliente. Como o seu laboratório ainda é novo e provavelmente não tem muitos funcionários (mão de obra), ficaria inviável atender essa grande demanda analítica.

Avançando na prática

Preparo de solução em uma galvanoplastia

Descrição da situação-problema

Você, depois de formado, foi contratado por uma galvanoplastia, indústria na qual materiais pouco nobres são revestidos com metais mais nobres, como níquel, cobre, prata, ouro, entre outros. Isso pode ser feito como intuito puramente estético e decorativo, ou de proteger o material revestido dos processos de corrosão, assim os processos oxidativos ocorrerão no material revestidor e não no material revestido, já que sendo este mais nobre, ele impedirá o processo de degradação da peça. Para que seja possível efetuar os processos galvânicos, utiliza-se um processo chamado eletrólise. Para isso, a peça que será revestida é mergulhada em uma solução concentrada do metal mais nobre (banho eletroquímico) na presença de corrente elétrica. Nesse contexto, sua primeira tarefa na empresa é preparar um banho de prata com o volume de 5,00 L e uma concentração de 0,500 mol.L⁻¹, partindo do sal sólido puro de cloreto de prata (AgCl, MM. 143,32 g.mol⁻¹). Dessa forma, descreva todo o procedimento utilizado no preparo dessa solução.

Resolução da situação-problema

Como partiremos de um sal sólido puro de cloreto de prata, primeiramente, teremos que calcular qual a massa necessária do sal para preparamos a solução, sendo assim, podemos efetuar a seguinte

$$\text{conta: } \frac{143,32 \text{ g}}{1 \text{ mol}} \times \frac{0,500 \text{ mol}}{1 \text{ L}} \times 5 \text{ L} = 358 \text{ g de AgCl}.$$

Assim, o primeiro

passo seria pesar em balança analítica 358 g do sal, na sequência, solubilizá-lo em água destilada com o auxílio de um bêquer e bastão de vidro e, por fim, utilizando um balão volumétrico de 5,00 L, diluiríamos a solução até a marcação do menisco. Assim, teríamos a solução de prata preparada para ser utilizada em um dos banhos da galvanoplastia.

Faça valer a pena

1. O ácido sulfúrico (H_2SO_4) tem uma grande aplicação industrial, podendo ser utilizado desde o refino do petróleo, a produção de baterias automotivas até a produção de fertilizantes. Sua importância industrial é tão grande, que esse ácido é usado com indicador da economia de um país, assim, países que empregam esse ácido em grandes volumes são considerados países que têm uma indústria bem desenvolvida. Sabe-se que o ácido sulfúrico concentrado é comumente comercializado com uma solução de porcentagem em massa é 95,0% (massa/volume) e sua massa molecular é 98,0 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Qual a concentração molar da solução do ácido sulfúrico comercial?

- a) 9,69 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
- b) 17,8 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
- c) 8,95 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
- d) 20,1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
- e) 14,2 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

2. Um engenheiro de alimentos trabalha em uma empresa que produz refrigerantes à base de cola. Uma das matérias-primas utilizadas na produção desse refrigerante é o acidulante ácido fosfórico (H_3PO_4). Assim, diariamente esse engenheiro deve adicionar um volume de 10,0 L de uma solução de ácido fosfórico na concentração de 0,850 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ em um tanque que contém material necessário para preparar 100,0 L de refrigerante. Porém o ácido em questão é comercializado como uma solução concentrada de 15,5 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, tendo que ser preparada diariamente pelo engenheiro.

Com as informações descritas anteriormente, calcule o volume necessário do ácido concentrado para preparar a solução de ácido fosfórico 0,85 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ utilizada industrialmente na produção do refrigerante.

- a) 0,548 mL.
- b) 0,548 g.
- c) 5,48 mL.
- d) 5,48 L.
- e) 0,548 L.

3. Em uma indústria produtora de explosivos, preparou-se uma solução de ácido nítrico (HNO_3 , MM. 63,0 g. mol^{-1}) diluída. Para confirmar a concentração da solução preparada, efetuou-se a padronização do ácido com carbonato de sódio (Na_2CO_3 , padrão primário, MM. 106,0 g. mol^{-1}). Para isso, pesou-se 0,200 g de carbonato de sódio, dissolveu-se completamente o sal em água destilada e adicionou-se um indicador colorimétrico. Finalizado o procedimento de titulação, percebeu-se que foram gastos 32,5 mL de ácido nítrico na bureta.

Dessa forma, qual a real concentração em mol.L^{-1} do ácido nítrico preparado?

- a) 0,580 mol.L^{-1} .
- b) 0,0580 mol.L^{-1} .
- c) 0,116 mol.L^{-1} .
- d) 1,16 mol.L^{-1} .
- e) 1,92 mol.L^{-1} .

Referências

CÂMARA, B. Pipeta: um instrumento simples, porém de grande importância. Biomedicina Padrão. Disponível em: <<http://www.biomedicinapadrao.com.br/2014/09/pipeta-um-instrumento-simples-porem-de.html>>. Acesso em: 29 set. 2017.

DIAS, M. V.; GUIMARÃES, P. I. C.; MERÇON, F. Corantes Naturais: Extração e Emprego como Indicadores de pH. **Química Nova Escola**, n. 17, 2003. Disponível em: <<http://qnesc.sbj.org.br/online/qnesc17/a07.pdf>>. Acesso em: 9 set. 2017.

FOGAÇA, J. R. V. Exatidão e Precisão das Medidas. Disponível em: <<http://mundoeducacao.bol.uol.com.br/quimica/exatidao-precisao-das-medidas.htm>>. Acesso em: 29 ago. 2017.

GUTZ, I. G. R. Cálculo de pH + Titulação Virtual + Análise de Dados de Titulação + Diagramas de Distribuição + Base de Dados de pKa = CurtiPot. Disponível em: <<http://www.iq.usp.br/gutz/Curtipot.html#Download>>. Acesso em: 13 set. 2017.

HARRIS, D. C. **Análise Química Quantitativa**. 8. ed. Rio de Janeiro: LCT, 2012.

KOTZ, J. C. et al. **Química Geral e Reações Químicas**. 9. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2015. v. 1.

KRUG, F. J.; ROCHA, F. R. P. **Métodos de preparo de amostra para análise elementar**. 1. ed. São Paulo: EDIT-SBQ, 2016.

MATOS, M. A. C. QUIO95 - Análises Volumétricas. Universidade Federal de Juiz de Fora, MG. Disponível em: <<http://www.ufjf.br/nupis/files/2011/06/Pratica-05-H3PO4-2016.1.pdf>>. Acesso em: 12 set. 2017.

NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY. Disponível em: <<https://www.nist.gov/>>. Acesso em: 26 set. 2017.

NUTRIVIL, Técnicas de Amostragem. Disponível em: <<https://www.youtube.com/watch?v=BL0M7ZBWuZY>>. Acesso em: 28 ago. 2017.

SANTILLANA. Atividade laboratorial: Titulação ácido-base. Disponível em: <<https://www.youtube.com/watch?v=14A4BO79KpY>>. Acesso em: 29 set. 2017.

SKOOG, D. A. et al. **Fundamentos de Química Analítica**. 9. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2015.

SOUZA, M. P.; MERÇON, F.; SANTOS, N.; RAPELLO, C. N.; AYRES, A. C. S. Titulando 2004: Um software para o ensino de Química. **Química Nova Escola**, n. 22, 2005. Disponível em: <<http://qnesc.sbj.org.br/online/qnesc22/a07.pdf>>. Acesso em: 9 set. 2017.

SUAREZ, W. T.; FEREIRA, L. H.; FATIBELLO-FILHO, O. Padronização de soluções ácidas e básicas empregando materiais do cotidiano. **Revista Química Nova Escola**, [S.I], n. 25, maio 2007. Disponível em: <<http://qnesc.sbj.org.br/online/qnesc25/eeq02.pdf>>. Acesso em: 29 set. 2017.

Vidraria de laboratório. Disponível em: <<http://www.vidrariadelaboratorio.com.br/vidrarias-de-laboratorio-2/>>. Acesso em: 4 set. 2017.

ZAPP, E. et al. Estudo de Ácidos e Bases e o Desenvolvimento de um Experimento sobre a "Força" dos Ácidos. **Química Nova na Escola**, v. 37, n. .4, 2015, p. 280. Disponível em: <http://qnesc.sbn.org.br/online/qnesc37_4/07-RSA-181-12.pdf>. Acesso em: 9 set. 2017.

Métodos analíticos aplicados a ácidos-bases

Convite ao estudo

Na primeira unidade deste material, contextualizamos a química analítica quantitativa e focamos nossa disciplina especialmente nos métodos clássicos de análise, entre eles a gravimetria e as volumetrias. Além disso, vimos os primeiros conceitos teóricos envolvidos em uma análise volumétrica e aprendemos a escolher um indicador.

Agora, nesta nova unidade, é hora de avançarmos em nossa caminhada e desbravamos novos horizontes de conhecimento. Para isso, prosseguiremos nossos estudos em volumetria, mas, dessa vez, focaremos nas volumetrias de neutralização, ou, como são popularmente conhecidas, as titulações ácido-base.

Primeiro, veremos os fundamentos teóricos envolvidos nesse tipo de volumetria, na sequência, as titulações de ácidos fortes com bases fortes, ácidos fortes com bases fracas, ácidos fracos com bases fortes, e também ácidos e bases polipróticos, além do preparo e utilização de tampões. Para finalizar, estudaremos as respectivas curvas de titulação e o emprego gráfico da primeira e segunda derivada para encontrar o ponto final de uma titulação experimentalmente.

Assim, para que o nosso aprendizado seja sempre desafiador, convidamos você a participar de um novo desafio. Desta vez, você foi contratado para ser consultor analítico do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA). O MAPA é o órgão brasileiro responsável por fiscalizar e controlar a qualidade dos alimentos produzidos e consumidos em nosso país. Isso engloba todos os produtos alimentícios advindos de importações e também os exportados.

Trabalhando no MAPA, seu primeiro desafio será avaliar a qualidade de um vinagre produzido pela empresa Vinagrete®.

que será comercializado no país e também exportado para todo o Mercosul. Para isso, você terá de avaliar se a acidez que o fabricante descreve no rótulo é de fato real. Seu segundo desafio será verificar a acidez total de alguns vinhos brancos portugueses que foram barrados no porto de importação. E, por fim, você terá de fazer os relatórios sobre as duas análises anteriores. Para isso, você precisará traçar as curvas de titulação obtidas e indicar, numericamente e graficamente, os pontos finais da titulação para justificar por que os lotes de vinagre e vinho foram aceitos ou rejeitados.

Você está preparado para ser o mais novo consultor analítico do MAPA? Lembre-se de que nessa jornada você não estará sozinho e as páginas seguintes podem ajudá-lo a resolver essas questões. Então, por que você não vem conosco nessa nova aventura?

Bons estudos!

Seção 2.1

Conceitos fundamentais da titulação ácido-base

Diálogo aberto

Nesta primeira seção da unidade, estudaremos os fundamentos teóricos envolvidos nas volumetrias de neutralização (ácido-base), por exemplo, a dissociação da água e a escala de pH e os equilíbrios ácido-base. Dessa forma, conceitos já estudados, nesta ou em outras disciplinas, serão retomados e, na medida do possível, aprofundados.

Continuando nossa jornada de estudos, também veremos os processos de titulação entre: (1) ácido forte com base forte; (2) ácido forte com base fraca; e (3) ácido fraco com base forte. Para isso, além dos conceitos teóricos, será necessário um pensamento lógico e analítico, especialmente para aprendermos e empregarmos os cálculos envolvidos nesses processos analíticos de volumetria.

Assim, como você já está acostumado, teremos um novo desafio profissional em jogo. Vamos relembrá-lo? Você foi contratado para ser consultor analítico do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), órgão responsável por fiscalizar e controlar a qualidade dos alimentos. Um dia, durante o seu horário de trabalho, o laboratório do MAPA recebeu uma denúncia de que o vinagre de maçã da empresa Vinagrete® não estava atendendo aos padrões de qualidade exigidos na legislação, especialmente no quesito acidez, que não pode ser menor do que 4%. O problema é que esse produto tem um grande mercado nacional e também exporta lotes inteiros para todo o Mercosul. Dessa forma, você e um fiscal do MAPA foram até a empresa e coletaram amostras do lote de produto suspeito. Assim, seu primeiro desafio será avaliar a qualidade de um vinagre produzido pela empresa Vinagrete®. Para isso, você terá de avaliar se a acidez que o fabricante descreve no rótulo (4%) é de fato real e se o produto pode ser aceito no mercado, ou se está fora dos padrões de qualidade necessários à sua comercialização. Como você fará isso experimentalmente?

Suponha que o lote foi aceito por apresentar acidez 4,08%. É possível determinar o volume gasto de base forte ($0,150 \text{ mol.L}^{-1}$) para atingir o ponto de equivalência dessa titulação, supondo o uso de

uma amostra de 5,00 mL de vinagre na análise? Como você faria os cálculos para encontrar esse volume? Qual técnica analítica seria a mais eficaz para encontrar a relação entre volume e concentração do analito? Vamos aprender a resolver esse problema? Que tal verificar se o conteúdo trabalhado na seção pode ajudá-lo a resolver esse desafio? Vamos estudar um pouco?

Bom trabalho!

Não pode faltar

No decorrer da história, várias teorias foram usadas para definir o que seria um ácido e o que seria uma base: (1) segundo Arrhenius, ácido produz H^+ e base produz OH^- ; (2) segundo Lewis, ácido aceita um par de elétrons e base doa um par de elétrons; e, (3) segundo Brönsted-Lowry, ácido é doador de prótons (H^+) e base é receptora de prótons (H^+). Das três teorias apresentadas, não podemos dizer que nenhuma esteja errada, porém, para nossa disciplina, adotaremos a teoria de Brönsted-Lowry.



Pesquise mais

Além dessas teorias descritas, e mais amplamente difundidas, você também poderá encontrar mais teorias ácido-base e várias comparações entre elas no artigo da revista **Química Nova na Escola**, n. 9, maio 1999. Disponível em: <<http://qnesc.sbn.org.br/online/qnesc09/historia.pdf>>. Acesso em: 11 out. 2017.

Assim, os ácidos e as bases também podem ser classificados em fortes ou fracos. Entende-se por ácido/base forte aquele que tem uma constante de dissociação elevada e, como consequência, quando dissociado em água, apresenta um alto grau de dissociação, ou seja, que esteja entre 50 a 100% dissociado. Já ácido/base fraco é aquele que tem uma constante de ionização pequena e, dessa forma, a maior parte não se encontra em estado dissociado na água. Assim, temos:

- Ácidos fortes: HCl , HBr , HI , H_2SO_4 , HNO_3 , HClO_4 , HClO_3 e HBrO_3 , os demais ácidos são todos considerados fracos.
- Bases fortes: são as bases formadas por metais alcalinos e alcalinos terrosos, por exemplo, LiOH , NaOH , KOH , RbOH e CsOH . As únicas exceções são o hidróxido de berílio $\text{Be}(\text{OH})_2$ e de magnésio

(Mg(OH)_2) e as bases compostas pelos demais metais são todas consideradas fracas.

Dessa forma, no Quadro 2.1 são apresentadas algumas constantes de dissociação dos ácidos e base fracos mais amplamente utilizados.

Quadro 2.1 | Constantes de dissociação ácida (K_a) e básica (K_b) a 25 °C

Ácidos	K_a (25 °C)	Bases	K_b (25 °C)
Ácido Acético CH_3COOH	$1,75 \times 10^{-5}$	Amônia NH_3	$1,78 \times 10^{-5}$
Ácido Bezoico $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	$6,28 \times 10^{-5}$	Dimetilamina $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	$6,01 \times 10^{-4}$
Ácido Bórico $\text{B}(\text{OH})_2\text{OH}$	$5,79 \times 10^{-10}$	Etilamina $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	$4,76 \times 10^{-4}$
Ácido Fluorídrico HF	$6,80 \times 10^{-4}$	Metilamina CH_3NH_2	$4,47 \times 10^{-4}$
Ácido Carbônico H_2CO_3	$K_{a1} = 4,46 \times 10^{-7}$ $K_{a2} = 4,69 \times 10^{-11}$	Piridina $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	$1,60 \times 10^{-9}$
Ácido Fosfórico H_3PO_4	$K_{a1} = 7,11 \times 10^{-3}$ $K_{a2} = 6,64 \times 10^{-8}$ $K_{a3} = 4,22 \times 10^{-13}$	Trimetilamina $(\text{CH}_3)_3\text{N}$	$6,35 \times 10^{-5}$
Ácido sulfúrico H_2SO_4	$K_{a2} = 1,2 \times 10^{-2}$		

Fonte: Hage e Carr (2012, p. 170).

Atenção

Fique atento, pois esses valores de constantes de dissociação, tanto ácida quanto básica, só serão válidos para a temperatura de 25 °C e utilizando água como solvente. Se você quiser utilizá-los em outras temperaturas ou com outros solventes, consulte tabelas termodinâmicas, as quais você poderá encontrar na seção anexa de livros didáticos ou em *handbooks* de propriedades físico-químicas.

Além disso, vale aqui lembrar que sempre podemos converter uma constante ácida (K_a) em uma constante básica (K_b), utilizando o produto de dissociação da água ($K_w = 1,00 \times 10^{-14}$), pois $K_w = K_a \times K_b$. Além disso, podemos calcular pH e pOH de uma solução usando as fórmulas: $\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$ e $\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-]$ e que, para converter pH em pOH ou

vice-versa, basta utilizar a relação com a constante de dissociação da água:

$$\text{pK}_w = \text{pH} + \text{pOH} \Rightarrow -\log 1,00 \times 10^{-14} = \text{pH} + \text{pOH} \Rightarrow 14 = \text{pH} + \text{pOH}$$

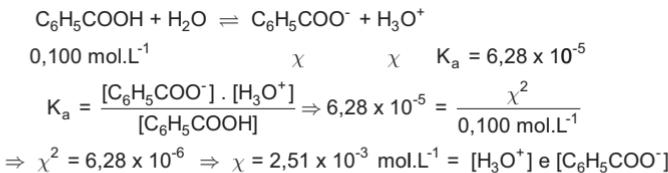
É justamente essa relação que acaba gerando a escala de pH, variando de 0 a 14 na temperatura de 25 °C.



Exemplificando

Para ficar mais claro, vamos usar um exercício de exemplo: "Um químico preparou duas soluções: (1) ácido benzoico (C_6H_5COOH) 0,100 mol.L⁻¹; (2) bezoato de sódio (C_6H_5COONa) 0,100 mol.L⁻¹. Sabendo que o K_a do ácido benzoico é $6,28 \times 10^{-5}$, calcule o pH e o pOH das duas soluções descritas". Vamos resolver juntos?

Solução 1. Para essa solução, usamos apenas a reação de dissociação e o K_a e conseguimos resolver a questão como segue:



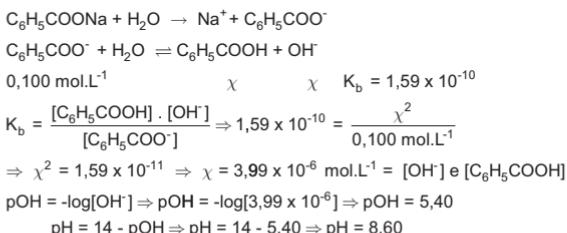
Com a concentração de H_3O^+ calculada, é possível calcular também o pH e o pOH, como segue:

$$\text{pH} = -\log[H_3O^+] \Rightarrow \text{pH} = -\log[2,51 \times 10^{-3}] \Rightarrow \text{pH} = 2,60$$
$$\text{pOH} = 14 - \text{pH} \Rightarrow \text{pOH} = 14 - 2,60 \Rightarrow \text{pOH} = 11,4$$

Solução 2. Já para essa solução, temos de lembrar que o sal estará totalmente dissociado, e que o benzoato, ao reagir com a água, produzirá OH^- , e que, por esse motivo, teremos de utilizar K_b ao invés de K_a . Dessa forma, primeiro calculamos o K_b , que será:

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} \Rightarrow \frac{1 \times 10^{-14}}{6,28 \times 10^{-5}} = 1,59 \times 10^{-10}$$

e, na sequência, conseguimos resolver a questão como segue:



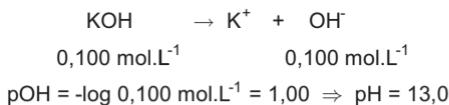
Agora que já estudamos alguns conceitos teóricos indispensáveis, vamos prosseguir estudando os diferentes tipos de volumetrias ácido-base, entre elas: (1) titulação de ácido forte com base forte; (2) titulação de ácido forte com base fraca; e (3) titulação de ácido fraco com base forte.

Em todos esses casos, precisamos calcular o pH em 4 diferentes pontos: (1) início: quando ainda não iniciamos o processo de titulação e só temos a base ou o ácido no erlenmeyer; (2) antes do ponto de equivalência: quando o número de mols do titulante ainda é menor do que o número de mols do titulado; (3) no ponto de equivalência: quando o número de mols do titulante é igual ao número de mols do titulado; e (4) após o ponto de equivalência: quando temos um excesso de titulante, e esse excesso determinará o pH. Para todos os casos de titulação que seguem, utilizaremos exemplos para que fiquem mais claros os conceitos envolvidos.

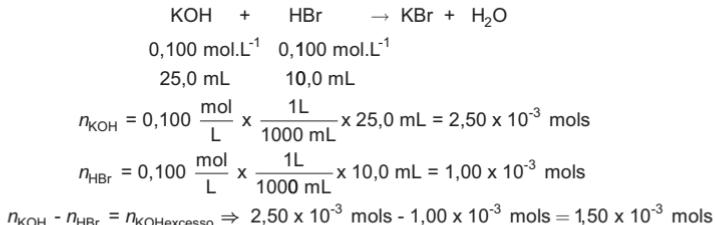
(1) Titulação de ácido forte com base forte

Exemplo: Titulante: HBr 0,100 mol.L⁻¹ × Titulado: 25,0 mL de KOH 0,100 mol.L⁻¹.

1. Início: consideram-se apenas os 25,0 mL de KOH 0,100 mol.L⁻¹ e calcula-se o pH. Como a base é forte, considera-se que ela está totalmente dissociada, formando 0,100 mol.L⁻¹ de OH⁻ e calcula-se o pH como segue:



2. Antes do ponto de equivalência: adição de 10,0 mL de HBr 0,100 mol.L⁻¹. Temos o início da reação de neutralização, mas ainda temos um excesso de base no meio reacional, que deverá ser considerada para o cálculo de pH, como apresentado a seguir:



$$n_{KOH\text{excesso}} = n_{OH^-} = 1,50 \times 10^{-3} \text{ mols}$$

$$[OH^-] = \frac{1,50 \times 10^{-3} \text{ mols}}{35,0 \text{ mL}_{(\text{volume total})}} \times \frac{1000 \text{ mL}}{1\text{L}} = 4,28 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

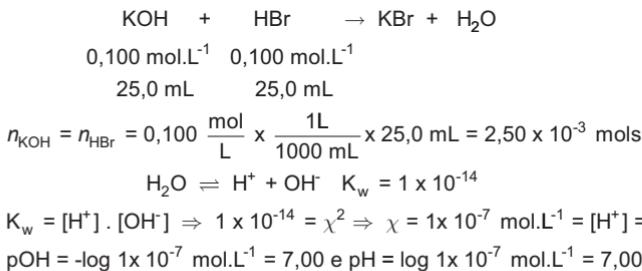
$$pOH = -\log 4,28 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} = 1,37 \Rightarrow pH = 12,6$$



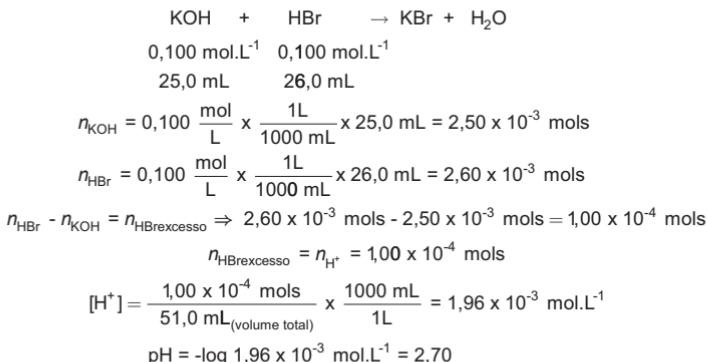
Atenção

Para o cálculo da concentração de OH^- , deve ser considerado o volume total da solução, ou seja, o volume que já estava no erlenmeyer no início da titulação mais o volume adicionado durante o processo de titulação.

3. No ponto de equivalência: adição de 25,0 mL de HBr 0,100 mol.L⁻¹. Agora, temos o mesmo número de mols de titulante e titulado e o pH dessa etapa será 7,00, pois só haverá a dissociação da água.



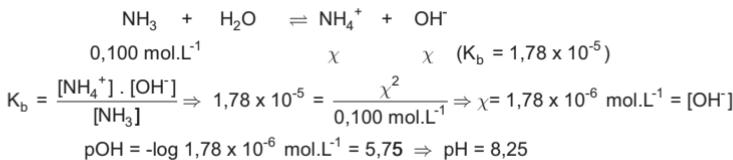
4. Após o ponto de equivalência: adição de 26,0 mL de HBr 0,100 mol.L⁻¹. Nesse ponto, temos um excesso de ácido no meio reacional, que deverá ser considerado para o cálculo de pH, como apresentado a seguir:



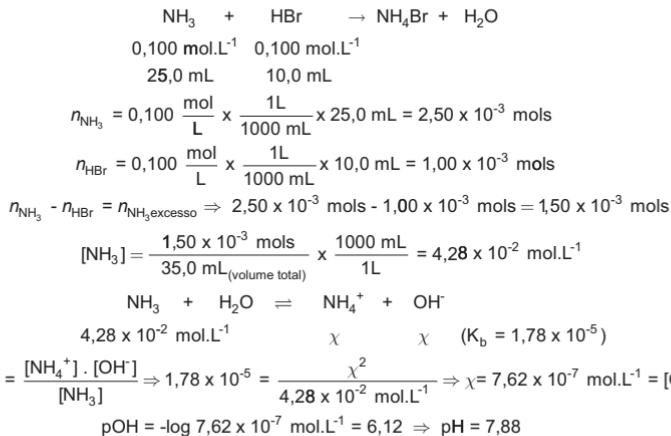
(2) Titulação de ácido forte com base fraca:

Exemplo: Titulante: HBr 0,100 mol.L⁻¹ × Titulado: 25,0 mL de NH₃ 0,100 mol.L⁻¹.

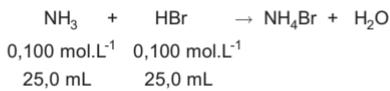
Início: consideram-se apenas os 25,0 mL NH₃ de 0,100 mol.L⁻¹ e calcula-se o pH, mas devemos ter cuidado, pois a base em questão é uma base fraca, e não está totalmente dissociada, mas sim em um equilíbrio químico, como apresentado:



2. Antes do ponto de equivalência: adição de 10,0 mL de HBr 0,100 mol.L⁻¹. Temos o início da reação de neutralização, mas ainda temos um excesso de base no meio reacional, que deverá ser considerada para o cálculo de pH, como apresentado a seguir:

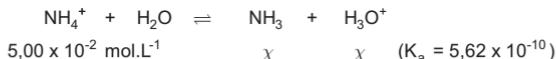


3. No ponto de equivalência: adição de 25,0 mL de HBr 0,100 mol.L⁻¹. Agora, temos o mesmo número de mols de titulante e titulado e o pH dessa etapa será menor que 7,00, pois haverá a hidrólise do sal formado, modificando o pH, como apresentado a seguir:



$$n_{\text{NH}_3} = n_{\text{HBr}} = 0,100 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times \frac{1\text{L}}{1000 \text{ mL}} \times 25,0 \text{ mL} = 2,50 \times 10^{-3} \text{ mols}$$

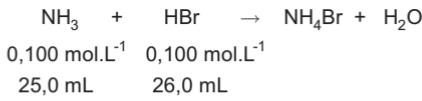
$$[\text{NH}_4^+] = \frac{2,50 \times 10^{-3} \text{ mols}}{50,0 \text{ mL}_{(\text{volume total})}} \times \frac{1000 \text{ mL}}{1\text{L}} = 5,00 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$



$$K_b = \frac{[\text{NH}_3] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \Rightarrow 5,62 \times 10^{-10} = \frac{\chi^2}{5,00 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}} \Rightarrow \chi = 5,30 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1} = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\text{pH} = -\log 5,30 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1} = 5,28 \Rightarrow \text{pOH} = 8,72$$

4. Após o ponto de equivalência – Adição de 26,0 mL de HBr 0,100 mol.L⁻¹. Nesse ponto, temos um excesso de ácido no meio reacional, que deverá ser considerado para o cálculo de pH, como apresentado a seguir:



$$n_{\text{NH}_3} = 0,100 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times \frac{1\text{L}}{1000 \text{ mL}} \times 25,0 \text{ mL} = 2,50 \times 10^{-3} \text{ mols}$$

$$n_{\text{HBr}} = 0,100 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times \frac{1\text{L}}{1000 \text{ mL}} \times 26,0 \text{ mL} = 2,60 \times 10^{-3} \text{ mols}$$

$$n_{\text{HBr}} - n_{\text{NH}_3} = n_{\text{HBr excesso}} \Rightarrow 2,60 \times 10^{-3} \text{ mols} - 2,50 \times 10^{-3} \text{ mols} = 1,00 \times 10^{-4} \text{ mols}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{1,00 \times 10^{-4} \text{ mols}}{51,0 \text{ mL}_{(\text{volume total})}} \times \frac{1000 \text{ mL}}{1\text{L}} = 1,96 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{pH} = -\log 1,96 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1} = 5,71 \Rightarrow \text{pOH} = 8,29$$



Refletia

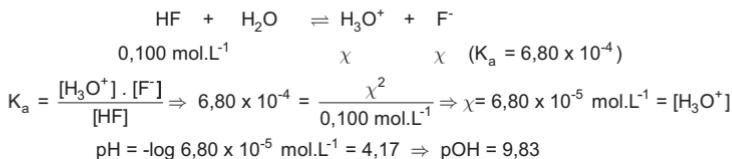
Agora que você já entendeu como funciona uma titulação entre ácido e base forte e também entre ácido forte e base fraca, antes de prosseguirmos, sugerimos que você reflita e tente imaginar o que deverá acontecer com o pH no ponto de equivalência de uma titulação entre um ácido fraco e uma base forte.

(3) Titulação de ácido fraco com base forte

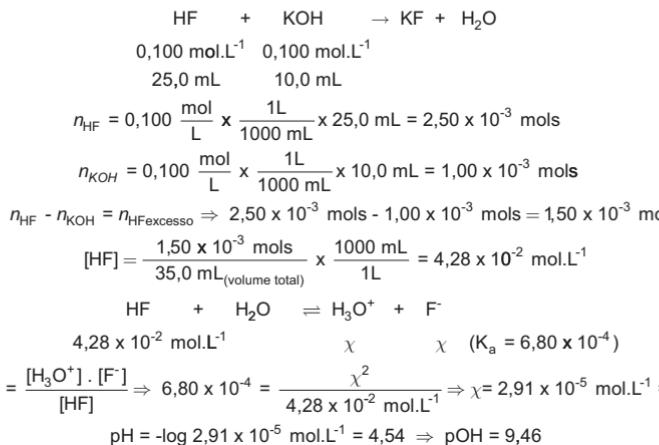
Exemplo: Titulante: KOH 0,100 mol.L⁻¹ × Titulado: 25,0 mL de HF 0,100 mol.L⁻¹.

Início: consideram-se apenas os 25,0 mL HF de 0,100 mol.L⁻¹ e calcula-se o pH, mas devemos ter cuidado, pois o ácido em questão

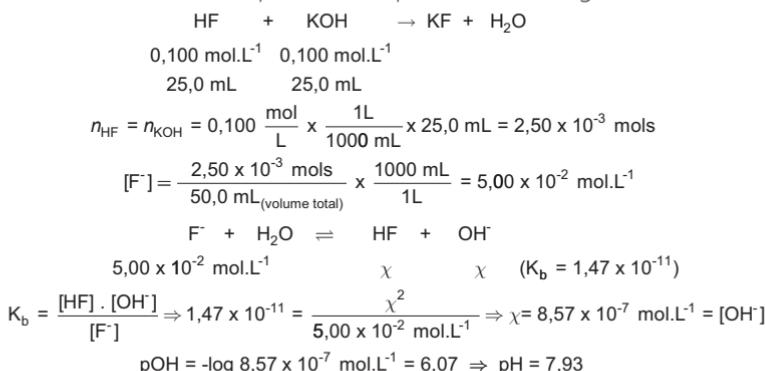
é fraco e não está totalmente dissociado, mas sim em um equilíbrio químico, como apresentado:



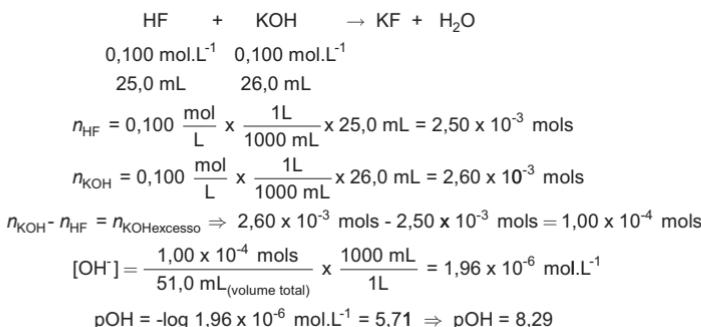
2. Antes do ponto de equivalência: adição de 10,0 mL de KOH 0,100 mol.L⁻¹. Temos o início da reação de neutralização, mas ainda temos um excesso de ácido no meio reacional, que deverá ser considerado para o cálculo de pH, como apresentado a seguir:



3. No ponto de equivalência: adição de 25,0 mL de KOH 0,100 mol.L⁻¹. Agora, temos o mesmo número de mols de titulante e titulado e o pH dessa etapa será maior que 7,00, pois haverá a hidrólise do sal formado, modificando o pH, como apresentado a seguir:



4. Após o ponto de equivalência: adição de 26,0 mL de KOH 0,100 mol.L⁻¹ Nesse ponto, temos um excesso da base no meio reacional, que deverá ser considerada para o cálculo de pH, como apresentado a seguir:



Assimile

Não se esqueça: no ponto de equivalência, o pH sempre será:

- (1) Ácido forte + base forte → pH = 7,00.
- (2) Ácido forte + base fraca → pH < 7,00.
- (3) Ácido fraco + base forte → pH > 7,00.

Saber essa informação pode poupar muito o seu tempo, ou ajudá-lo a verificar se suas contas estão corretas.

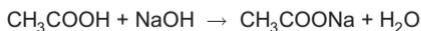
Sem medo de errar

Você se lembra do seu desafio ao iniciar esta seção? Vamos relembrá-lo? Você foi contratado para ser consultor analítico MAPA e recebeu uma denúncia de que o vinagre da empresa Vinagrete® não estava atendendo aos padrões de acidez exigidos na legislação (não pode ser menor do que 4%). Você coletou amostras do vinagre e tinha de, através de análise química, verificar se a acidez era de fato maior que 4%.

A primeira questão é como você faria isso experimentalmente. Vale lembrar que o caminho descrito aqui usa especificamente os itens que aprendemos durante esta seção, mas existem outros caminhos que você possa ter escolhido e, com isso, sua resolução pode ser levemente diferente, o que não invalida sua resposta.

A primeira consideração que temos de fazer é que toda a acidez do vinagre advém do ácido acético presente nele. Com isso, podemos pesquisar e descobrir que o ácido acético (CH_3COOH) é um ácido fraco e que apresenta apenas um hidrogênio ionizável. Além disso, um método padrão para determinar a concentração desconhecida de um ácido fraco é através de uma titulação com uma base forte, na presença de um indicador colorimétrico. Assim, você poderia escolher qualquer base forte e um indicador que tenha a faixa de viragem acima de pH 7. Para não fugirmos do clássico, foi considerado aqui o hidróxido de sódio (NaOH) como nossa base forte e a fenolftaleína como o indicador (viragem entre pH 8 e 10).

Assim, podemos descrever a reação de neutralização do ácido acético com o hidróxido de sódio:



Com a reação descrita, podemos perceber que ela se processa de modo 1:1, ou seja, gastamos um mol de base para reagir completamente com 1 mol de ácido.

Com o método descrito, podemos partir para a segunda parte do desafio, em que havia uma suposição de que o lote de vinagre tinha acidez de 4,08%, e, com isso, foi aceito. Sabia-se que a concentração da base forte é $0,150 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e o volume de vinagre analisado foi 5,00 mL e sua densidade é $1 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$, e pedia-se que fosse determinado o volume gasto de base forte para atingir o ponto de equivalência dessa titulação.

O primeiro passo é converter as unidades de volume de vinagre para massa:

$$5 \text{ mL}_{\text{vinagre}} \times \frac{1 \text{ g}}{1 \text{ mL}} = 5 \text{ g}_{\text{vinagre}} .$$

O segundo passo é considerar a porcentagem de ácido acético determinada no vinagre:

$$\frac{4,08 \text{ g}_{\text{ácido}}}{100 \text{ g}_{\text{vinagre}}} \times 5 \text{ g}_{\text{vinagre}} = 0,204 \text{ g}_{\text{ácido}} .$$

Na sequência, convertemos essa massa de ácido para número de mols, usando a massa molecular do ácido acético, que é $60 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$:

$$0,204 \text{ g}_{\text{ácido}} \times \frac{1 \text{ mol}}{60 \text{ g}} = 3,4 \times 10^{-3} \text{ mols}_{\text{ácido}} .$$

Sabendo que a reação se processa 1:1, podemos considerar que foram consumidos exatamente o mesmo número de mols da base, ou seja, $3,4 \times 10^{-3}$ mols_{base}. Além disso, temos a concentração da base e podemos encontrar o volume de base gasto no processo:

$$3,4 \times 10^{-3} \text{ mols}_{\text{base}} \times \frac{1 \text{ L}}{0,150 \text{ mol}} = 0,0227 \text{ L ou } 22,7 \text{ mL}$$

Ou seja, para essa titulação seriam gastos 22,7 mL de base forte, lembrando que, para o nosso caso, utilizamos NaOH.

Avançando na prática

Determinação de amônia (NH_3) em um produto de limpeza

Descrição da situação-problema

Após fabricar um produto de limpeza à base de amônia, esse passa por uma rigorosa inspeção de qualidade. Dentre um dos testes principais a serem realizados, tem-se a determinação da amônia total do produto de limpeza. Para isso, um analista coleta uma amostra de 2,00 mL do produto e faz uma titulação do tipo ácido-base com HCl 1,00 mol.L⁻¹ na presença de indicador verde de bromocresol. Sabendo que o analista gastou 36,2 mL de ácido no processo de titulação (ponto de equivalência), qual seria a concentração de amônia no produto de limpeza? (Considere densidade do produto de limpeza igual a 1 g.mL⁻¹ e massa molecular da NH_3 17 g.mol⁻¹.) Sabendo que, para ser aprovado, o produto deve ter uma concentração de amônia na faixa de 25 a 30%, a produção desse lote deve ser aceita ou rejeitada?

Resolução da situação-problema

O primeiro passo para resolvemos essa questão é escrevermos a reação de neutralização: $\text{HCl} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl}$. Com a reação descrita, conseguimos perceber que 1 mol de ácido reage com 1 mol de amônia. Na sequência, podemos calcular o número de mols de ácido que foram gastos no processo de titulação:

$$36,2 \text{ mL}_{\text{HCl}} \times \frac{1,00 \text{ mol}_{\text{HCl}}}{1 \text{ L}} \times \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} = 3,62 \times 10^{-2} \text{ mol}_{\text{HCl}}$$

Assim, como a reação é 1:1, sabemos que o número de mols do HCl $3,62 \times 10^{-2}$ mol é exatamente o mesmo número de mols de NH_3 , e, usando a massa molecular da amônia, que é 17 g.mol⁻¹, podemos converter o número de mols da amônia para massa:

$$3,62 \times 10^{-2} \text{ mol}_{\text{NH}_3} \times \frac{17 \text{ g}_{\text{NH}_3}}{1 \text{ mol}_{\text{NH}_3}} = 0,615 \text{ g}_{\text{NH}_3}$$

Tendo consciência de que a densidade do produto é 1 g.mL⁻¹, sabemos que 2,00 mL do produto de limpeza que foram retirados para análise equivalem exatamente a 2,00 g de produto, e, como queremos calcular a porcentagem de amônia no produto, temos que considerar a massa de produto igual a 100 g, da seguinte maneira:

$$0,615 \text{ g}_{\text{NH}_3} \times \frac{100 \text{ g}_{\text{produto}}}{2 \text{ g}_{\text{produto}}} = 30,8 \% \text{ de NH}_3 \text{ no produto}$$

Sabendo que, para ser aprovado, o produto deve ter uma concentração de amônia na faixa de 25 a 30%, e que o produto em questão tem 30,8% de amônia, esse lote de produto poderia ser liberado e comercializado, pois atende aos padrões de qualidade preestabelecidos.

Faça valer a pena

1. Em uma aula de Química Analítica, o professor solicita aos alunos que façam uma titulação ácido-base. Para isso, ele seleciona os seguintes reagentes: (1) 15,0 mL de ácido bromídrico (HBr) 0,100 mol.L⁻¹ - titulado; (2) hidróxido de lítio (LiOH) 0,100 mol.L⁻¹ - titulante; e (3) solução indicadora com 1% de fenolftaleína. Na sequência, o professor solicita aos alunos que iniciem o processo de titulação até a viragem do indicador de incolor para rosa, determinando o ponto final da titulação.

Com base em seus conhecimentos de química analítica, qual o pH exato do ponto de equivalência da titulação descrita?

- a) pH = 8,70.
- b) pH = 5,30.
- c) pH = 10,4.
- d) pH = 3,60.
- e) pH = 7,00.

2. Um aluno decidiu acompanhar a variação de pH de em uma titulação ácido-base a 25 °C. Para isso, ele montou o seguinte experimento: (1) bureta: solução de hidróxido de potássio (KOH) 0,500 mol.L⁻¹; (2) Erlenmeyer: 25,0 mL de ácido acético (CH3COOH) 0,500 mol·L⁻¹ ($K_a = 1,75 \times 10^{-5}$ e $K_b = 5,70 \times 10^{-10}$ a 25 °C); e (3) pHmetro para acompanhar a variação de pH da solução durante o processo de titulação.

Sabendo que o aluno adicionou exatamente 25,0 mL de KOH, atingindo o ponto de equivalência, qual será, aproximadamente, o pH observado no eletrodo?

- a) 7,00.
- b) 5,00.
- c) 3,00.
- d) 9,00.
- e) 11,00.

3. Um produto farmacêutico possui amônia em sua composição. Um aluno de Química decide testar em laboratório qual a real concentração de amônia no produto. Para isso, ele pipeta 10,0 mL do produto, transfere para um erlenmeyer e adiciona água destilada e um indicador colorimétrico. Na sequência, ele procede uma titulação com HNO_3 0,250 mol.L⁻¹ e gasta um volume de 17,8 mL de ácido quando o indicador muda de coloração.
Qual a concentração de amônia em mol.L⁻¹ nesse produto?

- a) 0,445 mol.L⁻¹.
- b) 0,500 mol.L⁻¹.
- c) 0,250 mol.L⁻¹.
- d) 0,155 mol.L⁻¹.
- e) 0,950 mol.L⁻¹.

Seção 2.2

Aspectos adicionais da volumetria ácido-base

Diálogo aberto

Na segunda seção desta unidade de ensino, nosso foco é ampliar e avançar nos conhecimentos aprendidos na primeira seção. Porém, diferentemente do que já aprendemos sobre titulações ácido-base fortes e fracos, dessa vez, nosso foco será nos ácidos e bases polipróticos e nos sistemas tamponados. Assim, veremos exemplos de titulações envolvendo: (1) ácido poliprótico (fraco) com uma base forte; (2) base polipróticas (fraca) com um ácido forte; e (3) sistemas tampão. Os sistemas tampão podem ser observados nas titulações já estudadas na seção anterior, entre ácido forte com base fraca e ácido fraco com base forte, e também nos sistemas polipróticos, como estudaremos nesta seção. Esses têm uma grande importância tanto para a química analítica quanto para a vida, conforme veremos a seguir.

Para avançarmos mais rapidamente e você obter mais êxito em seus estudos, resolva seu próximo desafio. Vamos relembrar o contexto desse desafio? Você foi contratado para ser consultor analítico do MAPA e, dessa vez, recebeu uma ligação do porto de uma cidade próxima ao laboratório dizendo que um carregamento inteiro de vinho branco português será rejeitado e terá de voltar ao país de origem, pois nos testes sensoriais o vinho apresentou um sabor demasiadamente ácido, indicando um problema de qualidade. Sabe-se que uma das maneiras de se avaliar a qualidade de vinhos é através da análise de acidez total que, para um vinho branco seco de qualidade, deverá estar na faixa de 0,60 a 0,90 %.

Para análise de acidez total do vinho, você e um fiscal coletaram uma das garrafas do lote importado e levaram para o laboratório. Lá, você verificou que a análise de acidez total do vinho é feita através um método padrão que determina a porcentagem de ácido tartárico ($\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$) presente nele. Agora, é sua vez. Como você faria essa análise? Quais as reações envolvidas no processo? Suponha que o lote foi de fato rejeitado por apresentar acidez 1,50%. É possível determinar o volume gasto de base forte? Por exemplo, utilizando-se o hidróxido de sódio (NaOH), para atingir o ponto de equivalência dessa titulação, sabendo que a concentração da

base forte é 0,100 mol·L⁻¹ e o volume de vinho analisado foi 15,00 mL.

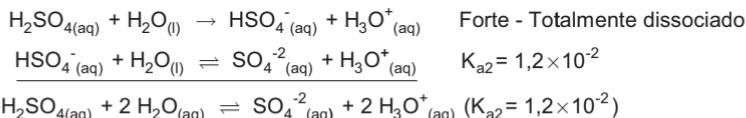
O que você acha de estudar o conteúdo desta seção e verificar se uma luz surge em sua mente? Você vem conosco ou vai ficar para trás?

Bons estudos!

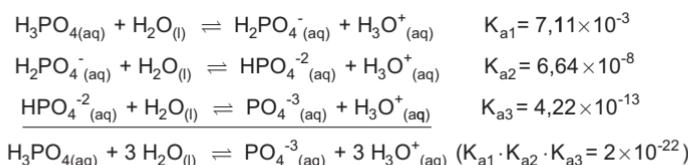
Não pode faltar

Na seção anterior, relembramos alguns conceitos ácido-base e focamos nossos estudos em titulações que envolviam ácidos e bases fortes e fracos, mas, além dos equilíbrios e titulações já estudados, existem várias espécies ácidas e básicas que podem doar ou receber mais de um próton, por isso, essas espécies são denominadas como polipróticas ou polifuncionais.

Entre as substâncias polipróticas mais amplamente utilizadas e conhecidas, estão os ácidos orgânicos (ácidos fracos com mais de um hidrogênio ionizável), por exemplo: ácido cítrico ($\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$), ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$), ácidotartárico ($\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6$) e ácidoftálico ($\text{H}_2\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4$), além dos ácidos inorgânicos fracos, por exemplo: ácido fosfórico (H_3PO_4), ácido carbônico (H_2CO_3) e o ácido sulfúrico (H_2SO_4), que é um ácido forte na dissociação do primeiro hidrogênio e fraco na dissociação do segundo, conforme mostram as reações a seguir:



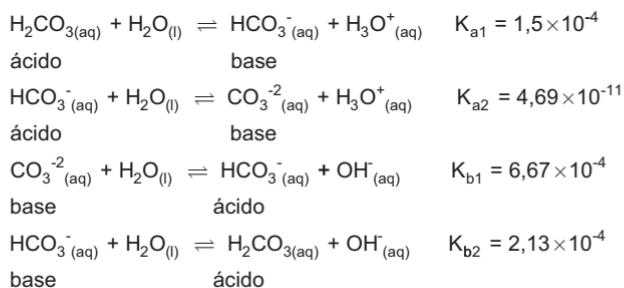
Assim como na ionização do ácido sulfúrico, a ionização dos ácidos polipróticos citados ocorre sempre em etapas e cada reação de equilíbrio químico possui uma constante de dissociação ácida (K_a). Ao utilizar mais de uma etapa do equilíbrio químico, deve-se multiplicar os valores de K_a para se obter o valor da constante de dissociação global da reação, como no exemplo a seguir:



Quanto menor o K_a do ácido, mais fraco é esse ácido e, em consequência, mais forte sua base conjugada. Na maioria das vezes, existe uma diferença entre K_{a1} e K_{a2} da ordem de 10^4 ou 10^5 , ou seja, é muito mais difícil retirar o segundo próton do que o primeiro, e assim sucessivamente, fazendo com que o ácido torne-se cada vez mais fraco e, consequentemente, sua base conjugada cada vez mais forte (espécies polipróticas básicas). O motivo para isso deve-se ao fato de que é mais fácil eletrostaticamente retirar o primeiro próton do que os demais, pois, ao retirar o segundo próton, a espécie já se encontrará carregada, ficando mais instável energeticamente. Além disso, estatisticamente, também se favorece a retirada do primeiro próton, pois existe maior possibilidade de removê-lo de qualquer posição da molécula (SKOOG, 2015).



Segundo a teoria de Brönsted-Lowry, toda vez que ocorre uma dissociação ácida, produziremos uma base, como par conjugado do ácido dissociado. Assim, as espécies polipróticas poderão produzir uma base conjugada para cada etapa da dissociação e, além disso, a espécie básica produzida na primeira etapa de dissociação agirá como espécie ácida na segunda ionização, pois essas espécies formadas são anfípróticas e podem se comportar tanto como ácido quanto como base, conforme podemos observar no exemplo do ácido carbônico a seguir:



Além disso, podemos usar também a equação inversa, porém teremos de converter a constante ácida à constante básica usando a relação dessas constantes com a constante do produto de solubilidade da água, pela fórmula: $K_w = K_a \cdot K_b$, conforme mostrado no exemplo do ácido carbônico e das suas bases conjugadas.

Na Figura 2.1, é possível observar a relação ácido-base existente entre vários pares conjugados, em especial os casos dos ácidos e bases polipróticas que podem ser anfípráticas.

Figura 2.1 | Pares ácido-base conjugados e suas respectivas forças ácidas e básicas

	Ácido	Base	
100% ionizado em água	HCl	Cl ⁻	
	H ₂ SO ₄	HSO ₄ ⁻	
	HNO ₃	NO ₃ ⁻	
	H ₃ O ⁺	H ₂ O	
			Desprezível
Forte			
	HSO ₄ ⁻	SO ₄ ²⁻	
	H ₃ PO ₄	H ₂ PO ₄ ⁻	
	HF	F ⁻	
	HC ₂ H ₃ O ₂	C ₂ H ₃ O ₂ ⁻	
	H ₂ CO ₃	HCO ₃ ⁻	
	H ₂ S	HS ⁻	
	H ₂ PO ₄ ⁻	HPO ₄ ⁻²	
	NH ₄ ⁺	NH ₃	
	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ⁻²	
	HPO ₄ ⁻²	PO ₄ ⁻³	
	H ₂ O	OH ⁻	
			Força básica aumenta
			Fraco
Fraco			
	OH ⁻	O ²⁻	
	H ₂	H ⁺	
	CH ₄	CH ₃ ⁻	
			Força ácida aumenta
			Desprezível
			100% protonado em água
			Forte

Fonte: adaptado de Brown (2005, p. 569).



Refletia

Se você ainda está com dúvidas em relação aos pares ácido-base conjugados, sugerimos uma reflexão mais detalhada. Assim, pense em como seria cada uma das reações de dissociação dos ácidos e bases apresentados na Figura 2.1 ou de outros ácidos e bases polipróticos, especialmente, pensando sempre na reação de dissociação e na reação inversa também. Assim, você ficará mais confiante para prosseguir seus estudos.

Agora que já definimos o que são ácidos e bases polipróticos e relembramos alguns conceitos importantes em relação aos pares ácido-base conjugados, para prosseguirmos nossos estudos temos de entender o que acontece quando titulamos um ácido ou uma base poliprótica. Assim, diferentemente dos casos de titulação que vimos na seção anterior, as substâncias polipróticas, quando tituladas, produzem múltiplos pontos finais e regiões tampão. Mas, antes de focarmos nossos estudos nos principais pontos de uma titulação envolvendo substâncias polipróticas, vamos entender como funciona uma solução tampão.

Uma solução tampão é uma solução que tem em sua composição um par ácido-base conjugado, derivado de um equilíbrio de um ácido ou uma base fraca. A presença de ambas as espécies (ácidas e básicas) torna a solução anfiprótica, de uma maneira que, mesmo com a adição de pequenas quantidades de ácido forte e de base forte, o pH da solução permaneça aproximadamente constante.



Pesquise mais

Ficou curioso e quer saber mais sobre as soluções tampão? Então, sugerimos que você pesquise mais sobre esse assunto lendo o artigo da revista **Química Nova na Escola**, n. 13, 2001. Disponível em: <<http://qnesc.sqb.org.br/online/qnesc13/v13a04.pdf>>. Acesso em: 20 out. 2017. Nele, os autores definem e discutem os conceitos envolvidos no preparo e utilização de soluções tampão

As soluções tampão podem ser encontradas em diversos lugares, por exemplo, em nosso organismo. Isso porque o nosso sangue contém ácido carbônico (H_2CO_3) que, na presença de suas bases conjugadas, forma um tampão sanguíneo. Assim, na água do mar também podemos encontrar soluções tampão para manter o equilíbrio e a vida marinha. E, além disso, a existência desse tipo de solução viabiliza a utilização e o emprego de uma série de reações em laboratório e industrialmente, por exemplo, o emprego de ácido cítrico ($\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) como agente estabilizante de pH e conservante em alimentos.

Vista a importância e empregabilidade das soluções tampão, temos de entender como essas soluções são preparadas. Para preparamos um tampão, sempre teremos de formar uma mistura de: (1) ácido fraco com sua base conjugada, por exemplo, H_2CO_3 (ácido fraco) com HCO_3^- (base conjugada) ou (2) base fraca com seu ácido conjugado, por exemplo, NH_3 (base fraca) com NH_4^+ (ácido conjugado).



Pesquise mais

Quer preparar um tampão sem gastar muito e sem sair da sua casa? Então, veja o artigo da revista **Química Nova na Escola**, n. 20, 2004. Disponível em: <<http://qnesc.sqb.org.br/online/qnesc20/v20a11.pdf>>. Acesso em: 20 out. 2017. Nele, Marconato, Franchetti e Pedro criam uma proposta experimental de preparo e utilização de soluções tamponantes.

Assim, para calcularmos o pH de um tampão, podemos utilizar a equação de Henderson-Hasselbalch, onde o temos $pH = pK_a + \log \frac{[\text{base conjugada}]}{[\text{ácido fraco}]}$ ou $pOH = pK_b + \log \frac{[\text{ácido conjugado}]}{[\text{base fraca}]}$.

Quanto mais próximas as concentrações de ácido fraco e da base conjugada ou da base fraca e do ácido conjugado, mais eficiente será o tampão. Sendo assim, a capacidade máxima tamponante de uma solução será quando as concentrações forem iguais, e, dessa forma, $pH = pK_a$ ou $pOH = pK_b$. Para ficarem mais claros o cálculo e a aplicação de um tampão, verifique o exemplo a seguir.



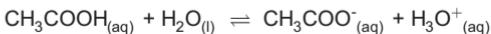
Exemplificando

Primeiro, vamos calcular o pH de uma solução tampão preparada pela mistura de 10,0 mL de ácido acético (CH_3COOH) 0,100 mol·L⁻¹ com 20,0 mL de acetato de sódio (CH_3COONa) 0,100 mol·L⁻¹ ($K_a = 1,8 \times 10^{-5}$) e, na sequência, vamos avaliar as variações de pH ao adicionarmos 0,0100 mol·L⁻¹ de ácido clorídrico (HCl – ácido forte) a esse tampão preparado e à agua pura.

O primeiro passo é descrever a reação de dissociação completa do sal:



E também o equilíbrio do par conjugado:



Mas, antes de utilizarmos a equação de Henderson-Hasselbalch, teremos de recalcular as concentrações de ácido fraco e de base conjugada, pois houve uma mistura de duas soluções, alterando o volume e, consequentemente, a concentração das soluções. Assim, o volume total da solução formada será 30,0 mL, e, para recalcularmos as concentrações, usaremos a fórmula: $C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2$. Dessa forma, obtemos os seguintes valores de concentração:

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] \Rightarrow 0,100 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 10,0 \text{ mL} = [\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot 30,0 \text{ mL}$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0,0333 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] \Rightarrow 0,100 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 20,0 \text{ mL} = [\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot 30,0 \text{ mL}$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0,0666 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Com as concentrações recalculadas, podemos aplicar a equação de Henderson-Hasselbalch e obtemos o seguinte resultado:

$$pH = pK_a + \log \frac{[\text{base conjugada}]}{[\text{ácido fraco}]}$$

$$pH = -\log K_a + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$$pH = -\log 1,8 \times 10^{-5} + \log \frac{[0,0666 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}]}{[0,0333 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}]}$$

$$pH = 4,75 + 0,30 = 5,05$$

Agora, com o pH do tampão já calculado, vamos verificar a variação de pH que ocorre nesse tampão, após a adição de 0,0100 mol·L⁻¹ de ácido clorídrico. Começamos pela dissociação desse ácido, que é um ácido forte e está totalmente dissociado, formando exatamente 0,0100 mol·L⁻¹ de H₃O⁺, como apresentado na reação:



Dessa forma, após a adição de ácido (H₃O⁺), ele consumirá a base conjugada, produzindo maiores quantidades de ácido, da seguinte forma:

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0,0333 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} + 0,0100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0,0433 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0,0666 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} - 0,0100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0,0566 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Assim, recalculamos o pH do tampão e observamos a diferença:

$$pH = -\log 1,8 \times 10^{-5} + \log \frac{[0,0566 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}]}{[0,0433 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}]}$$

$$pH = 4,75 + 0,12 = 4,87$$

$$\Delta pH = pH_{(\text{final})} - pH_{(\text{inicial})}$$

$$\Delta pH = 4,87 - 5,05 = -0,18$$

Percebe-se que o pH do tampão teve uma variação de 0,18 unidades de pH. E na água pura? Lembrando que o pH inicial da água seria 7,00 e que o ácido está totalmente dissociado, respondendo integralmente pelo pH:

$$pH = -\log 0,0100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 2,00$$

$$\Delta pH = pH_{(\text{final})} - pH_{(\text{inicial})}$$

$$\Delta pH = 2,00 - 7,00 = -5,00$$

Dessa forma, percebe-se que em água pura o mesmo ácido alteraria o pH em uma escala de 5,00 unidades de pH. Visto esse exemplo, é possível compreender por que podemos dizer que em uma solução tampão o pH é praticamente constante.

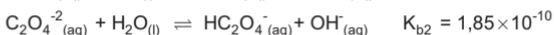
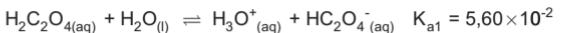
Vale também ressaltar que a capacidade máxima tamponante seria observada se as concentração do ácido e da base conjugada fossem iguais, por exemplo, ambas 0,100 mol·L⁻¹ e, dessa forma, pH = pKa, como segue:

$$pH = -\log 1,8 \times 10^{-5} + \log \frac{[0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}]}{[0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}]}$$

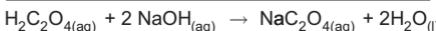
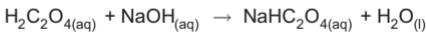
$$pH = 4,75 = pKa$$

Agora, então, é o momento de explicarmos todos os pontos existentes em uma titulação de uma substância poliprótica e, para que fique mais clara a explicação, utilizaremos um exemplo prático. Imagine que efetuaremos uma titulação entre: (1) titulado: 20,0 mL de ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) 0,100 mol·L⁻¹ com (2) titulante: NaOH (base forte) 0,100 mol·L⁻¹.

Os equilíbrios do ácido fraco poliprótico na presença de água são:



E a reação com a base forte pode ser descrita nas seguintes etapas:



Descritas todas as reações do processo de titulação, vamos entender o que ocorre em cada uma das suas etapas:

(1) Início – Primeira dissociação do ácido fraco.

Nesse momento, ainda não há adição de base, portanto apenas ocorre a dissociação do ácido oxálico, como apresentado na primeira equação de dissociação. Assim, podemos calcular o pH desta etapa da seguinte maneira:

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{HC}_2\text{O}_4^-]}{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]} \Rightarrow 5,60 \times 10^{-2} = \frac{x^2}{0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} \Rightarrow x = 0,075 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = x = 0,075 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \Rightarrow \text{pH} = -\log 0,075 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \Rightarrow \text{pH} = 1,12$$

(2) Primeira região tampão – Adição de 10,0 mL de NaOH.

Nessa região, a adição da base faz com que haja um consumo do ácido fraco, gerando sua base conjugada e criando-se, assim, uma região tamponante. A primeira etapa, neste caso, é recalcular as concentrações do ácido fraco e da base conjugada e depois utilizar a equação de Henderson-Hasselbalch para calcularmos o pH deste tampão.

$$[\text{HC}_2\text{O}_4^-] = \frac{10,0 \text{ mL} \cdot 0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{30,0 \text{ mL}} = 0,0333 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = \frac{20,0 \text{ mL} \cdot 0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{30,0 \text{ mL}} - \frac{0,0333 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{[\text{HC}_2\text{O}_4^-] \text{ produzido}} = 0,0333 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{[\text{HC}_2\text{O}_4^-]}{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]} \Rightarrow \text{pH} = -\log 5,60 \times 10^{-2} + \log \frac{0,0333 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{0,0333 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} \Rightarrow \text{pH} = 1,25$$

(3) Primeiro ponto de equivalência – Adição de 20,0 mL de NaOH.

O primeiro ponto de equivalência ocorre justamente quanto todo o ácido oxálico perde seu primeiro próton, gerando bioxato, que se dissocia de acordo com a segunda reação de dissociação, e podemos calcular o pH desta etapa usando a seguinte fórmula:

$$\text{pH} = \frac{\text{pK}_{\text{a}1} + \text{pK}_{\text{a}2}}{2} = \frac{1,25 + 4,27}{2} = 2,76$$

(4) Segunda região tampão – Adição de 30,0 mL de NaOH.

Nessa região, a adição da base faz com que haja um consumo do bioxilato formado na primeira dissociação, gerando sua base conjugada, o oxalato na segunda dissociação, criando-se novamente uma região tamponante. Assim, calculam-se as concentrações de cada uma dessas espécies e depois calcula-se o pH do tampão formado, como segue:

$$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = \frac{10,0 \text{ mL} \cdot 0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{50,0 \text{ mL}} = 0,0200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{HC}_2\text{O}_4^-] = \frac{20,0 \text{ mL} \cdot 0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{50,0 \text{ mL}} - \frac{0,0200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] \text{ produzido}} = 0,0200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{[\text{HC}_2\text{O}_4^-]} \Rightarrow \text{pH} = -\log 5,40 \times 10^{-5} + \log \frac{0,0200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{0,0200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} \Rightarrow \text{pH} = 4,27$$

(5) Segundo ponto de equivalência – Adição de 40,0 mL de NaOH – Ponto final da titulação.

O segundo ponto de equivalência (ponto de equivalência final ou real em uma titulação deste tipo) ocorre justamente quando todo ácido oxálico perde o seu segundo próton, sendo esse equilíbrio governado pelo oxalato formado. Assim, utilizamos a dissociação básica do íon oxalato para calcularmos o pH dessa etapa.

$$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = \frac{20,0 \text{ mL} \cdot 0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{60,0 \text{ mL}} = 0,0333 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$K_{\text{b}2} = \frac{[\text{HC}_2\text{O}_4^-] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]} \Rightarrow 1,85 \times 10^{-10} = \frac{\chi^2}{0,0333 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} \Rightarrow \chi = 2,47 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{OH}^-] = \chi = 2,47 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \Rightarrow \text{pOH} = -\log 2,47 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ \Rightarrow \text{pOH} = 5,60 \text{ e pH} = 8,40$$

(6) Final – Excesso de NaOH no meio reacional.

Após o segundo ponto de equivalência, temos apenas o excesso de base no sistema, e podemos calcular o pH da seguinte forma:

$$[\text{OH}^-] = \frac{10,0 \text{ mL} \cdot 0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{70,0 \text{ mL}} = 0,0142 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\begin{aligned}\text{pOH} &= -\log 0,0142 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ \Rightarrow \text{pOH} &= 1,85 \text{ e pH} = 12,15\end{aligned}$$

Dessa forma, temos todos os pontos de uma titulação de um ácido diprótico calculados. Vale ressaltar que, para o cálculo de espécies tripróticas, os cálculos envolvem mais uma etapa de região tampão e mais um ponto de viragem também.



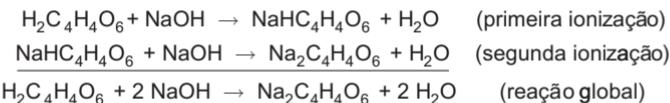
Assimile

Em uma titulação de ácido fraco ou base fraca, sempre formaremos uma região tampão e, se os ácidos ou bases em questão forem polipróticos, mais do que uma região tampão pode ser observada e também mais de um ponto de viragem. Além disso, um tampão sempre será formado por um par: (1) ácido fraco + base conjugada ou (2) base fraca + ácido conjugado.

Sem medo de errar

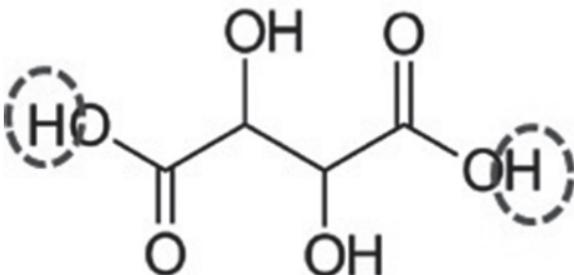
Você se lembra do desafio que abriu esta seção? Você foi contratado como consultor analítico do MAPA e, dessa vez, precisava avaliar a qualidade de um carregamento de vinho branco português, que foi embargado no porto, por não apresentar conformidade nos testes sensoriais. Uma das maneiras de avaliar a qualidade de vinhos é através da análise de acidez total utilizando o método que determina a porcentagem de ácido tartárico ($\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$), faixa aceita de 0,60 a 0,90% de acidez em termos de ácido tartárico). Assim, seu desafio era dizer como você faria essa análise em laboratório, quais as reações envolvidas no processo e também alguns cálculos para determinar o volume de base forte gasta, sabendo que a acidez determinada era de 1,50%, a concentração da base forte de $0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ e o volume de vinho analisado de 15,00 mL. Vamos ao trabalho?

Primeiro, como já discutido nesta e em outras seções deste material, uma das maneiras mais fáceis, práticas, precisas e exatas de determinarmos a acidez total de vinhos brancos seria através de um processo de volumetria, nesse caso, uma titulação do tipo ácido-base, especificamente para essa situação, do ácido tartárico, utilizando um ácido poliprótico, ou seja, um ácido que apresenta dois hidrogênios ionizáveis. Para que isso fique claro, vamos ver quais seriam as reações químicas observadas nesse processo de titulação:



Esses dois hidrogênios ionizáveis do ácido tartárico derivam dos dois grupos de ácidos carboxílicos (ácidos orgânicos fracos) apresentados na molécula, conforme pode ser observado na Figura 2.2, em que são representados esses hidrogênios ionizáveis com um destaque pontilhado. Vale lembrar que é sempre mais fácil proceder a primeira ionização do que a segunda ionização, ou seja, é mais fácil remover o primeiro hidrogênio do ácido do que o segundo. Além disso, esse processo de titulação teria dois pontos de viragem bastante distintos e característicos, mas consideraremos sempre, para uma titulação, o último ponto de viragem, que, nesse caso, será o segundo ponto de viragem, quando é de fato removido o segundo hidrogênio ionizável. Note também que a molécula de ácido tartárico apresenta outros hidrogênios em sua constituição, porém esses hidrogênios não são ionizáveis, ou seja, não geram nenhum tipo de acidez para a molécula.

Figura 2.2 | Estrutura molecular do ácido tartárico



Fonte: adaptado de: <http://qnesc.sqb.org.br/online/qnesc31_3/10-PEQ-0608.pdf>. Acesso em: 20 out. 2017.

Para descobrirmos o volume de base forte, por exemplo, hidróxido de sódio (NaOH) gasto na titulação, podemos proceder da seguinte maneira:

$$\frac{1,50 \text{ g ácido tartárico}}{100 \text{ mL vinho}} \cdot 15 \text{ mL vinho} \cdot \frac{1 \text{ mol ácido tartárico}}{150 \text{ g ácido tartárico}} \cdot \frac{2 \text{ mol NaOH}}{1 \text{ mol ácido tartárico}} \cdot \frac{1 \text{ L NaOH}}{0,100 \text{ mol NaOH}} = 0,0300 \text{ L NaOH}$$

Para isso, usamos primeiro a ideia de que o resultado obtido de concentração ácida no vinho branco foi de 1,5% de ácido (vinho rejeitado, pois deveria ficar na faixa de 0,60% a 0,90%), ou seja, havia 1,5 g de ácido tartárico para 100 mL de vinho. Como não foram testados 100 mL, mas sim 15 mL, temos de fazer essa conversão de

volume. Na sequência, convertemos a massa de ácido para número de mols de ácido, lembrando que as relações estequiométricas são sempre relações molares. Para isso, utilizamos a massa molecular do ácido tartárico, que é igual a 150 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Continuando, utilizamos os dados da reação; com isso, percebemos que, para cada 1 mol de ácido consumido, gastamos 2 mols de base forte. E, por último, utilizamos a concentração da base utilizada no processo de titulação para convertermos o número de mols de base para o volume de base gasto. Com isso, obtemos o resultado de 0,0300 L de base consumidos, ou seja, foram gastos 30 mL de base nesse processo de titulação.

Avançando na prática

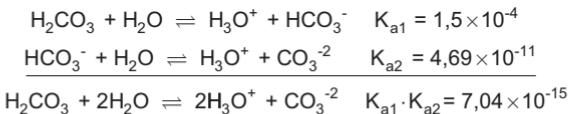
Equilíbrio de ácido carbônico no refrigerante

Descrição da situação-problema

O ácido carbônico é um ácido fraco e poliprótico ($K_{a1}=1,5\times10^{-4}$ e $K_{a2}=4,69\times10^{-11}$). Esse ácido tem uma grande importância industrial e também na manutenção da nossa saúde, pois sua presença na corrente sanguínea, junto com bicarbonato (base conjugada), forma um tampão no sangue, que impede variações bruscas de pH nele, o que é altamente benéfico para a manutenção da nossa vida. Já na indústria, ele é empregado de diversas formas, porém seu principal uso é na indústria de produção de refrigerantes. Suponha que, para preparar 50 L de refrigerante, adiciona-se 1 L de ácido carbônico 0,500 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Dessa forma, escreva as reações de dissociação desse ácido no refrigerante e calcule a concentração de carbonato (CO_3^{2-}) formada nesses 50 L de refrigerante produzidos e também o pH desse refrigerante (considere o meio do refrigerante apenas como água).

Resolução da situação-problema

Começaremos descrevendo as reações de dissociação do ácido carbônico em água (refrigerante):



Assim, com os equilíbrios descritos, podemos calcular a concentração de carbonato (CO_3^{2-}) e também a concentração de hidroxônio (H_3O^+) formada a partir da dissociação desse ácido no

refrigerante. Para isso, consideramos a soma das duas reações, ou seja, a última reação descrita e calculamos a concentração de carbonato. Além disso, com a concentração de hidroxônio (H_3O^+), podemos também calcular o pH dessa solução de refrigerante.

$$\begin{aligned}K_{a1} \cdot K_{a2} &= \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 \cdot [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \Rightarrow 7,04 \times 10^{-15} = \frac{\chi^2 \cdot \chi}{0,50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} \\ \Rightarrow \chi^3 &= 7,04 \times 10^{-15} \cdot 0,50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \Rightarrow \chi = 1,52 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ \Rightarrow [\text{CO}_3^{2-}] &= 1,52 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] &= 3,04 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}\end{aligned}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] \Rightarrow \text{pH} = -\log [3,04 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}] \Rightarrow \text{pH} = 4,52$$

Dessa forma, sabemos que a concentração de carbonato será $1,52 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ e o pH da solução de refrigerante será 4,52.

Faça valer a pena

1. O ácido fosfórico (H_3PO_4) é um dos ácidos mais empregados na indústria, participando dos processos de produção de fertilizantes, rações animais, detergentes, refrigerantes, fármacos e decapantes. Esse ácido apresenta as seguintes constantes de dissociação: $K_{a1} = 7,11 \times 10^{-3}$, $K_{a2} = 6,64 \times 10^{-8}$, $K_{a3} = 4,22 \times 10^{-13}$.

Avalie as afirmações que seguem:

- I. Esse ácido é poliprótico.
- II. Esse ácido apresenta dois hidrogênios ionizáveis.
- III. Esse ácido pode ser considerado um ácido forte.
- IV. Ao ser titulado com uma base forte, ele apresenta três regiões tamponantes.

Com base nessas informações e nos seus conhecimentos, quais das afirmações estão corretas?

- a) Apenas I.
- b) I, III e IV.
- c) I e IV.
- d) II, III e IV.
- e) Todas estão corretas.

2. Soluções tampão são soluções que na presença de baixas concentrações de ácido ou de base não sofrem grandes alterações de pH, fazendo com que o pH fique aproximadamente constante. Além do emprego de soluções tampões em diversas indústrias, um exemplo clássico de solução tamponada é a água do mar, que apresenta em sua constituição um tampão formado por ácido carbônico e carbonato.

Além do tampão descrito, muitos outros podem ser preparados. Das soluções que seguem, qual delas teria a maior capacidade tamponante?

- a) Uma mistura de $0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaOH com $0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de HCl.
- b) Uma mistura de $0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NH_3 com $0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de HCl.
- c) Uma mistura de $0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaOH com $0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de CH_3COOH .
- d) Uma solução de $0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de CH_3COOH em água pura.
- e) Uma mistura de $0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de CH_3COOH com $0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de CH_3COO^- .

3. O ácido sulfúrico (H_2SO_4) é um ácido poliprótico que apresenta dois hidrogênios ionizáveis. Dentre eles, o primeiro hidrogênio é considerado altamente ionizável e o segundo apresenta uma constante de dissociação ácida de $K_{a2} = 1,2 \times 10^{-2}$, por isso esse ácido é considerado forte apenas para a sua primeira ionização. Sabe-se que esse ácido é amplamente empregado em diversos processos produtivos e, com isso, encontrado em altas concentrações em baterias automobilísticas.

No intuito de avaliar os teores de ácido sulfúrico (H_2SO_4) em uma bateria automobilística, um químico efetuou em laboratório uma titulação da solução da bateria, como uma base forte (KOH). Sabendo-se que foram gastos $23,7 \text{ mL}$ de KOH $0,200 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ na titulação de $10,0 \text{ mL}$ de solução de bateria automobilística, qual a concentração desse ácido na bateria em questão?

- a) $0,474 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
- b) $0,237 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
- c) $0,119 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
- d) $0,948 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
- e) $0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Seção 2.3

Métodos potenciométricos aplicados à volumetria ácido-base

Diálogo aberto

Esta seção encerra mais uma de nossas unidades de ensino. Portanto, este é o momento de ligarmos todos os pontos aprendidos até agora e, se possível, mostramos a interdisciplinaridade da química analítica quantitativa. Por isso, utilizaremos aqui todos os conceitos vistos anteriormente, como (1) titulação ácido forte com base forte; (2) titulação ácido forte com base fraca; (3) titulação ácido fraco com base forte; (4) titulação polipróticas; (5) sistemas tampão; e (6) volumes de equivalência, para avançarmos e aprendermos a construir e interpretar os gráficos dessas titulações, além de encontrarmos os volumes de equivalência nesses gráficos, tudo isso com o auxílio de uma técnica analítica denominada potenciometria. Para que isso seja possível, utilizaremos conceitos aprendidos em outras disciplinas, como na estatística, no cálculo e na informática, por exemplo, mostrando o caráter interdisciplinar desta disciplina que estamos estudando.

Após esta pequena introdução sobre nossa seção de ensino, convidamos você a embarcar em mais um desafio, para fecharmos nossa unidade com chave de ouro. Assim, este é o momento em que você se despedirá da sua jornada de consultor analítico do MAPA (Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento), mas, antes de partir, você terá de deixar tudo o que foi feito e analisado até o momento, organizado na forma de relatórios analíticos.

Assim, sua última solicitação é elaborar um relatório completo sobre as análises e laudos feitos anteriormente (acidez do vinagre e acidez do vinho branco). Para isso, você precisará traçar as curvas de titulação obtidas nos dois experimentos e indicar, numericamente e graficamente, os pontos finais da titulação, pontos esses que o ajudaram a aceitar ou rejeitar os lotes de amostras avaliados. Assim, todos os laudos obtidos ficarão organizados e poderão ser empregados em análises posteriores do MAPA. Porém, ficam as seguintes dúvidas: Como apresentar esse relatório? Como você plotará esses gráficos

de titulação do vinagre e do vinho branco? Como você indicará nos gráficos um valor numérico do ponto final da titulação?

Já sabe resolver o problema? Se ainda não tem a menor ideia do que fazer, que tal estudar um pouco e verificar o que esta seção tem a lhe ensinar? Vamos aprender juntos?

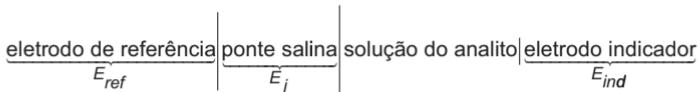
Bom trabalho!

Não pode faltar

Em todos os casos de titulação estudados até o momento, utilizávamos indicadores colorimétricos para que fosse possível visualizar o ponto final de uma titulação e, com isso, determinar o volume de equivalência e calcular a real concentração da solução titulada. Porém, esse não é o único método empregado para determinar o ponto final e volume de equivalência, podemos também empregar, por exemplo, a técnica de potenciometria para essas titulações.

A potenciometria é uma técnica analítica que tem sido amplamente empregada na determinação do ponto final em titulação, isso porque o equipamento utilizado nos métodos potenciométricos é simples e barato quando comparado a outras técnicas analíticas.

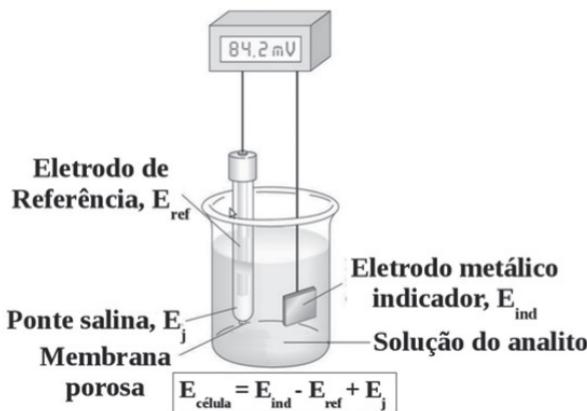
A técnica potenciométrica baseia-se na medida de um potencial, utilizando para isso células eletroquímicas. Estas podem ser representadas por:



Assim, essas células incluem: (1) eletrodo de referência, o qual é um eletrodo que tem um potencial conhecido e permanece constante em temperatura constante, independentemente da composição da solução onde este está imerso; (2) eletrodo indicador, o qual é um eletrodo que tem um potencial variável, de acordo com alterações na concentração de um analito; (3) ponte salina, que é responsável por fazer a transferência e o equilíbrio iônico durante o processo; (4) solução do analito, ou seja, a solução que queremos determinar a concentração; e (5) dispositivo de medida do potencial, que pode ser um potenciômetro ou, para o caso das titulações ácido-base, um pHmetro. Geralmente um mesmo equipamento eletrônico tem

a capacidade de efetuar as duas medidas: de potencial e de pH. Na Figura 2.3, é possível observar uma representação esquemática de uma célula eletroquímica comum.

Figura 2.3 | Representação esquemática de uma célula eletroquímica



Fonte: adaptada de <<http://www.ufjf.br/nupis/files/2012/04/aula-2-eletroanal%C3%ADtica.pdf>>. Acesso em: 30 out. 2017.

Os eletrodos sofrem pouca ou nenhuma interferência e podem ser empregados em inúmeras análises quantitativas, de forma rápida e não destrutiva, sendo esse método um dos mais utilizados e difundidos entre os laboratórios de química instrumental. Algumas aplicações práticas em química analítica desses eletrodos são, por exemplo, a análise de pH de muitos produtos finais comercializados, o monitoramento contínuo do pH de efluentes municipais, os diversos tipos de titulações ácido-base, e também em estudos para se determinar constantes de equilíbrio termodinâmicas, tais como K_a , K_b e K_{ps} . Esses são apenas alguns exemplos dentro dos milhares de tipos de aplicações das medidas potenciométricas.



Pesquise mais

Nunca usou um eletrodo de pH? Nem imagina como esse eletrodo é montado e funciona? Ou então você até já usou, mas não se lembra de como fazer sua calibração? Se você respondeu sim, sugiro que assista ao vídeo *Medindo pH com pHmetro*, que ilustra a calibração de um eletrodo e como ele pode ser empregado em medições de pH de soluções. Disponível em: <<https://www.youtube.com/watch?v=zosqquhAQx0>>. Acesso em: 1 nov. 2017.

Agora que você já entendeu o que é um eletrodo e como ele funciona, vamos estudar o seu emprego em titulações do tipo ácido-base. Dessa forma, a primeira etapa trata-se da montagem do aparato para a realização da titulação. Para isso, serão necessários: (1) uma bureta, fixa por garras em um suporte universal, que conterá a solução conhecida como titulante; (2) um béquer, substituindo o tradicional erlenmeyer na titulação, que conterá a solução a ser titulada e, dentro desse béquer, uma barra magnética que auxiliará no processo de agitação e mistura da solução durante a titulação; (3) um agitador magnético, que, junto com a barra magnética, fará o processo de mistura da solução titulada; (4) os eletrodos de pH, um usado para a medida de pH efetivamente e outro usado como eletrodo de referência (algumas células eletroquímicas têm os dois eletrodos acoplados em um mesmo local), que deverão ser fixados também por garras em um suporte universal e, além disso, deverão ficar imersos na solução, de modo que a barra magnética não tenha contato físico com o bulbo de vidro do eletrodo; e (5) o pHmetro, que é um aparelho eletrônico, responsável por transformar os valores medidos pelos eletrodos em medidas de pH, que podem ser visualizadas numericamente na tela do equipamento.

Um exemplo do esquema de montagem desse aparato para uma titulação do tipo ácido-base, empregando um pHmetro, pode ser observado na Figura 2.4, em que a solução titulante é o ácido clorídrico (HCl – ácido forte) com concentração conhecida (padronizado) e a solução titulada é o hidróxido de sódio (NaOH – base forte) com concentração desconhecida, que será determinada após o processo de titulação.

Figura 2.4 | Montagem do experimento de titulação empregando o pHmetro



Fonte: adaptada de Silva, Lehmkuhl e Alcanfor (2009).



Refletia

Agora, é hora de refletir: será que você consegue propor outros tipos de titulações empregadas industrialmente que possam utilizar um pHmetro? Reflita, pense e pesquise, mas não pare de estudar.

Após a montagem do equipamento para a titulação, esta é processada, porém, dessa vez, toma-se o cuidado de adicionar o titulante aos poucos e com volumes fixos, por exemplo, de 1 mL em 1 mL, e, além disso, registra-se os pHs resultantes da adição de cada um dos volumes de titulante. Assim, ao final da titulação, será possível construir uma tabela de volume de titulante versus pH da solução e, a partir dessa tabela, plotar um gráfico de dispersão com linhas suaves, que pode ser feito utilizando-se, por exemplo, o software Excel, da Microsoft.



Exemplificando

Para ficar mais claro, tomaremos como exemplo a titulação hipotética e teórica entre: (1) titulante: NaOH (base forte) 0,100 mol·L⁻¹ e (2) titulado: 5 mL de HCl (ácido forte) 0,100 mol·L⁻¹. Reação: NaOH + HCl → NaCl + H₂O. Para ser possível plotar o gráfico dessa titulação, a cada volume de base adicionada, mediríamos o pH. Digamos que adicionamos a base de 1 mL em 1 mL até o volume de 10 mL. Ao final, seria possível plotar a Tabela 2.1.

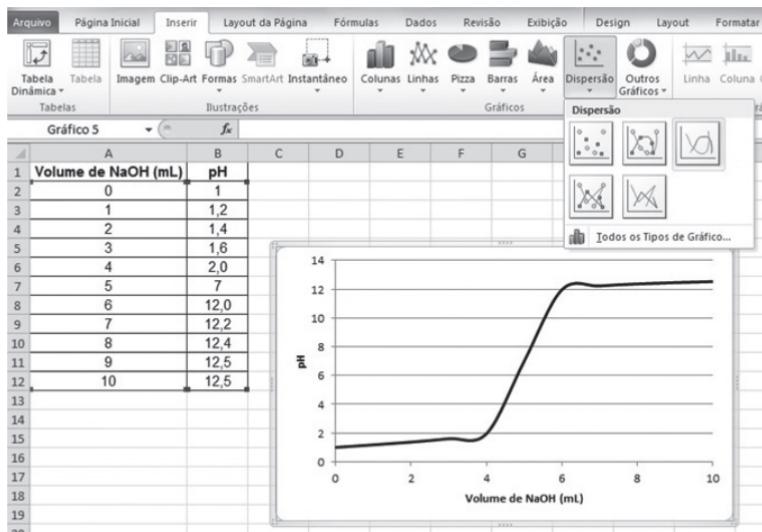
Tabela 2.1 | Volume de NaOH (mL) adicionado versus o pH da solução resultante

Volume de NaOH (mL)	pH
0	1
1	1,2
2	1,4
3	1,6
4	2,0
5	7,0
6	12,0
7	12,2
8	12,4
9	12,5
10	12,5

Fonte: elaborada pela autora.

Assim, após a montagem da tabela, para que possamos plotar o gráfico de volume de NaOH versus pH, usamos os dados tabelados e a partir de um software gráfico, nesse caso, o Excel, que nos permite plotar um gráfico de dispersão com linhas suaves, como mostrado e exemplificado na Figura 2.5.

Figura 2.5 | Plotagem gráfica no Excel de um gráfico de dispersão com linhas suaves a partir de dados tabelados de volume de NaOH (mL) versus pH



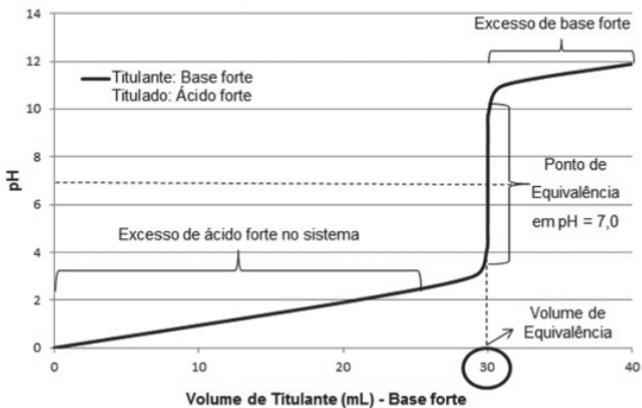
Fonte: elaborada pela autora.

Agora que já construímos um gráfico de titulação do tipo ácido-base utilizando o Excel, é o momento de entendermos e intrepretarmos esses gráficos. Para isso, utilizaremos as construções gráficas hipotéticas e teóricas que seguem:

Titulação ácido forte com base forte:

1º caso: (1) titulante: base forte de concentração $0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; e (2) titulado: 30 mL de um ácido forte de concentração $0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, e a reação se processa com o consumo de 1 mol de ácido para cada 1 mol de base. Esse tipo de titulação gera uma curva típica apresentada na Figura 2.6.

Figura 2.6 | Gráfico de volume de titulante versus pH para uma titulação ácido forte e base forte, tendo como titulante a base forte



Fonte: elaborada pela autora.

Dessa forma, com base na Figura 2.6 e com o que já estudamos em seções anteriores, é possível visualizar quatro regiões bastante distintas no gráfico:

- Início: temos apenas a dissociação do ácido forte influenciando no pH.
- Antes do ponto de equivalência: temos o excesso de ácido forte que não reagiu influenciando diretamente no pH.
- Ponto de equivalência: onde teremos o mesmo número de mols de ácido e de base e, com isso, a única influência no pH que observaremos será a dissociação da água e, por isso, o pH será igual a 7,0.
- Após o ponto de equivalência: temos excesso do titulante, nesse caso, a base forte influenciando o pH. Além disso, é possível observar o volume de equivalência de 30 mL explícito no gráfico.

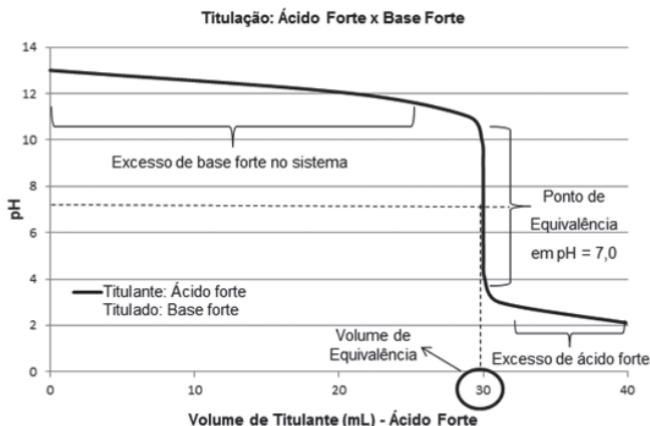
2º caso: (1) titulante: ácido forte de concentração $0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ e (2) titulado: 30 mL de uma base forte de concentração $0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, e a reação é 1:1, assim como no caso anterior. Esse tipo de titulação gera uma curva típica apresentada na Figura 2.7. Assim, temos novamente quatro regiões distintas:

- Início: temos apenas a dissociação da base forte influenciando no pH.
- Antes do ponto de equivalência: temos o excesso de base forte que não reagiu influenciando diretamente no pH.

c) Ponto de equivalência: temos o mesmo número de mols de ácido e de base e, com isso, o pH observado será igual a 7,0.

d) Após o ponto de equivalência: temos excesso do titulante, nesse caso o ácido forte influenciando no pH.

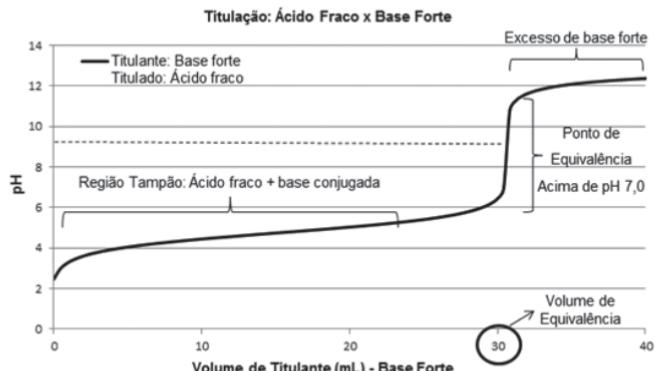
Figura 2.7 | Gráfico de volume de titulante versus pH para uma titulação ácido forte e base forte, tendo como titulante o ácido forte



Fonte: elaborada pela autora.

Titulação ácido fraco com base forte: (1) titulante: base forte de concentração $0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e (2) titulado: 30 mL de um ácido fraco de concentração $0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, e a reação 1:1. Esse tipo de titulação gera uma curva típica, apresentada na Figura 2.8.

Figura 2.8 | Gráfico de volume de titulante versus pH para uma titulação ácido fraco e base forte, tendo como titulante a base forte

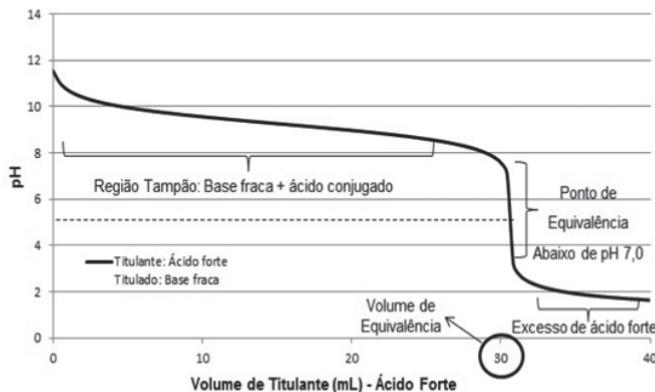


Fonte: elaborada pela autora.

Assim, na Figura 2.8 podemos visualizar quatro regiões distintas no gráfico: Início: temos apenas a dissociação do ácido fraco influenciando no pH; Antes do ponto de equivalência: temos a formação de um tampão, pois teremos um ácido fraco que se dissocia ao reagir com a base forte, formando sua base conjugada; Ponto de equivalência: temos o mesmo número de mols de ácido fraco e de base forte. Neste ponto temos apenas a concentração da base conjugada influenciando no pH. Por esse motivo, o pH observado será maior do que 7,0. ainda, a viragem torna-se menos nítida, quando comparada a uma titulação ácido forte e base forte e, além disso, quanto menor o K_a do ácido fraco, mais difícil será a visualização do ponto de viragem; Após o ponto de equivalência: temos excesso de base forte influenciando o pH.

Titulação ácido forte com base fraca: (1) titulante: Ácido forte de concentração $0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ e (2) titulado: 30 mL de um base fraca de concentração $0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, e a reação 1:1. Esse tipo de titulação gera uma curva típica, apresentada na Figura 2.9.

Figura 2.9 | Gráfico de volume de titulante versus pH para uma titulação ácido forte e base fraca, tendo como titulante o ácido forte



Fonte: elaborada pela autora.

Na Figura 2.9, também é possível observar quatro regiões distintas:

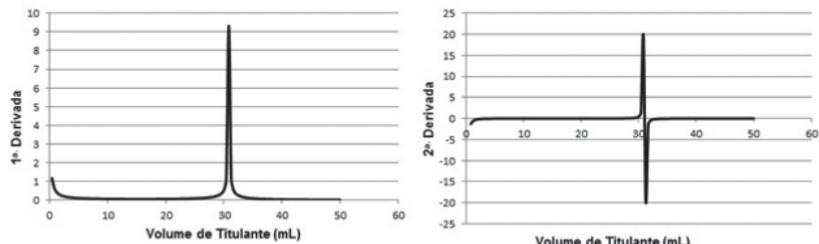
- Início: temos apenas a dissociação da base fraca influenciando no pH.
- Antes do ponto de equivalência: temos a formação de um tampão, pois teremos uma base fraca que se dissocia ao reagir com o ácido forte, formando seu ácido conjugado.
- Ponto de equivalência: ocorre a neutralização completa da base fraca pelo ácido forte, resultando em um ponto de viragem com pH = 7,0.
- Após o ponto de equivalência: o excesso de ácido forte resulta em um pH menor que 7,0.

c) Ponto de equivalência: temos o mesmo número de mols de base fraca e ácido forte; assim, nesse ponto temos apenas a concentração do ácido conjugado influenciando no pH; por esse motivo, o pH observado será menor do que 7,0. Nesse caso, a viragem também torna-se menos nítida e, além disso, quanto menor o K_b da base fraca, mais difícil será a visualização do ponto de viragem.

d) Após o ponto de equivalência: temos excesso de ácido forte influenciando no pH.

Como descrito, quando trabalhamos com titulações de ácido e bases fracas, teremos uma maior dificuldade em observar os pontos de viragem e também os volumes de equivalência. Para auxiliar na determinação dos volumes de equivalência, podemos plotar gráficos de 1^a e 2^a derivadas. Para isso, usamos nossa tabela com os dados iniciais e geramos outras tabelas com os valores de primeira e segunda derivada e, na sequência, plotamos os gráficos das derivadas. Com isso, é possível obter gráficos como os mostrados na Figura 2.10. O volume de equivalência é mais facilmente identificado, sendo visualizado como o pico mais alto no gráfico da 1^a derivada, e o ponto que cruza o 0 no eixo x no gráfico da 2^a derivada.

Figura 2.10 | Gráficos de 1^a e 2^a derivadas para uma titulação de ácido fraco com base forte



Fonte: elaborada pela autora.



Pesquise mais

Quer saber mais sobre a aplicação real de gráficos de 1^a e 2^a derivadas? Pesquise mais e veja o artigo da revista **Química Nova**, v. 33, n. 3, 2010. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&p_id=S0100-40422010000300049>. Acesso em: 31 out. 2017. Nele, os autores utilizam a estratégia das derivadas para determinar os volumes de equivalência em uma titulação de um vinagre adulterado.



A forma mais precisa para medirmos e plotarmos um gráfico de volume de titulante versus pH será empregando um pHmetro durante o processo de titulação, e a forma mais precisa de determinarmos o ponto de equivalência e especialmente o volume de equivalência é empregando a 1^a e 2^a derivadas.

Sem medo de errar

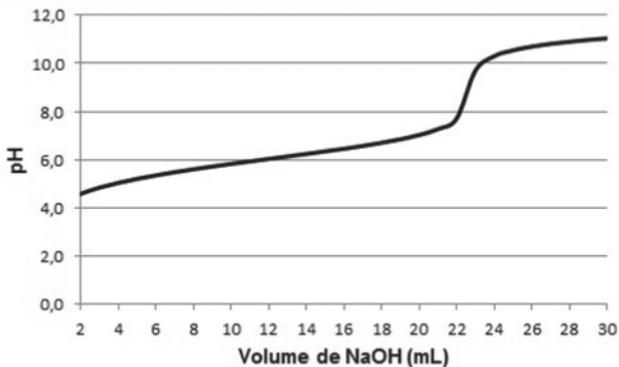
Agora, é hora de resolvemos juntos o seu desafio. Você foi contratado para ser consultor analítico MAPA e, dessa vez, irá se despedir da sua função. Porém, antes de partir, você terá de deixar registrado tudo que foi feito durante o tempo em que atuou no Ministério, para que esses laudos sejam devidamente arquivados. Sua última tarefa é elaborar um relatório completo sobre as análises feitas anteriormente (acidez do vinagre e acidez do vinho branco). Para isso, precisará traçar as curvas de titulação obtidas nos dois experimentos e indicar, numericamente e graficamente, os pontos finais da titulação.

Começaremos com a organização do relatório. Um relatório sempre deverá ser dividido da seguinte forma: (1) introdução: nessa parte, você deverá descrever as principais informações teóricas, por exemplo, titulações ácido-base, porcentagem de ácido acético no vinagre, teores ácidos em vinhos brancos e mais alguma informação que for relevante para a compreensão dos seus resultados; (2) objetivos: nesse caso, o objetivo era verificar a qualidade de um vinagre de uma marca específica e de um lote de importação de vinhos brancos; (3) materiais e métodos: nessa etapa, descrevem-se todos os materiais utilizados e também os métodos empregados; (4) resultados e discussões: aqui são apresentadas tabelas, gráficos e tudo mais que puder ser visto como um resultado e as discussões usam esses resultados de base, juntamente com as informações teóricas, para verificar a aceitabilidade ou não de um lote; (5) conclusões: verifica-se se o lote foi aceito ou rejeitado e se os objetivos foram alcançados; e (6) referências bibliográficas: todos os locais consultados para o desenvolvimento do relatório.

O primeiro passo para conseguirmos construir os gráficos propostos é realizar essas titulações com pHmetro.

Usando os dados fornecidos na Seção 2.1, sabemos que a concentração da base forte era $0,150 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e o volume de vinagre analisado foi 5,00 mL, e que a acidez do lote de vinagre era de 4,08%. Assim, calculou-se como volume de equivalência 22,7 mL de NaOH. Com base nessas informações, foi possível construir o gráfico de volume de NaOH (mL) versus pH para a determinação de ácido acético no vinagre, como apresentado na Figura 2.11.

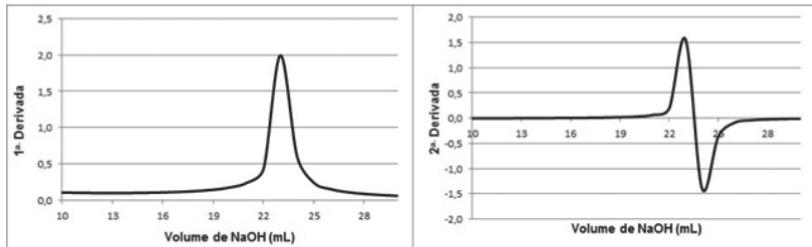
Figura 2.11 | Gráfico de volume de NaOH (mL) versus pH para a titulação de ácido acético no vinagre



Fonte: elaborada pela autora.

Na sequência, é possível calcular e plotar os gráficos de primeira e segunda derivadas, como apresentado na Figura 2.12, em que determinamos, a partir das derivadas, o volume de equivalência, como já calculado anteriormente na Seção 2.1.

Figura 2.12 | Gráficos de volume de NaOH (mL) versus 1^a derivada e 2^a derivada para a titulação de ácido acético no vinagre para determinar o volume de equivalência

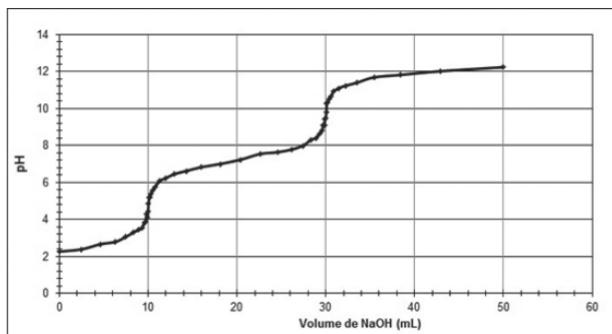


Fonte: elaborada pela autora.

Usando os dados fornecidos na Seção 2.2, sabemos que a concentração da base forte era $0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e o volume de vinho analisado foi 15,00 mL, e a acidez do lote de vinagre era de 1,50%.

Assim, calculou-se como volume de equivalência 30,0 mL de NaOH. Com base nessas informações, foi possível construir o gráfico de volume de NaOH (mL) versus pH para a determinação de acidez total (ácido tartárico) no vinho branco, como apresentado na Figura 2.13.

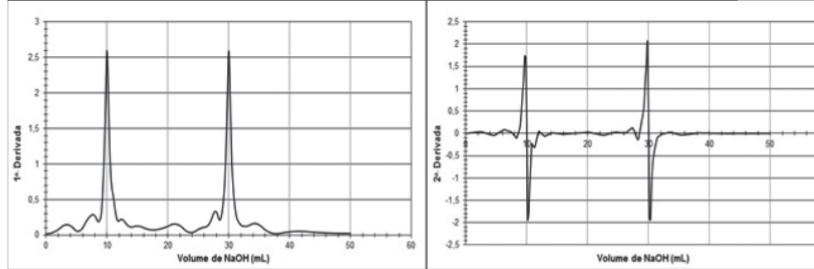
Figura 2.13 | Gráfico de volume de NaOH (mL) versus pH para a titulação de acidez do vinho branco



Fonte: Gutz, 1992, [s.p.].

Na sequência, é possível calcular e plotar os gráficos de primeira e segunda derivadas, como apresentado na Figura 2.14, em que podemos determinar, a partir das derivadas, o volume de equivalência, como já calculado anteriormente na Seção 2.2.

Figura 2.14 | Gráficos de volume de NaOH (mL) versus 1^a derivada e 2^a derivada para a titulação de acidez do vinho branco para determinar o volume de equivalência



Fonte: Gutz, 1992, [s.p.].

Avançando na prática

Verificando a acidez estomacal

Descrição da situação-problema

Imagine que você foi contratado para trabalhar em um laboratório analítico de uma clínica gástrica que trata especialmente de pacientes

com gastrite (forte e desagradável queimação estomacal). A gastrite é causada pelas altas concentrações de ácido clorídrico produzido em nosso estômago. Assim, para diagnosticar os pacientes com gastrite, você terá de, após a coleta de uma alíquota de suco gástrico, determinar a concentração de ácido clorídrico presente nele. Digamos que para determinar essa concentração, retirou-se uma alíquota de 10 mL de suco estomacal de um determinado paciente com suspeita de gastrite e realizou-se uma titulação com NaOH 0,100 mol·L⁻¹, obtendo-se os dados apresentados na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 | Valores de volume de NaOH (mL) versus pH da solução em uma titulação para determinar a acidez estomacal

Volume de NaOH (mL)	pH
0	1,3
1	1,4
2	1,6
3	1,8
4	2,1
5	7,0
6	11,8
7	12,1
8	12,2
9	12,3
10	12,4

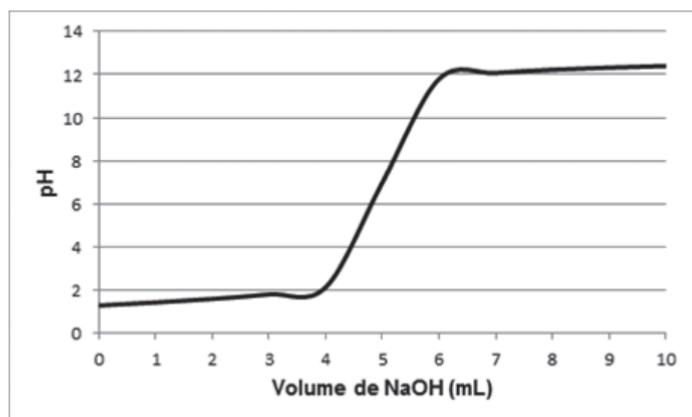
Fonte: elaborada pela autora.

Você conseguiria plotar o gráfico dessa titulação? Sabendo que o volume de equivalência ocorre em 5 mL, você conseguiria calcular a concentração de ácido clorídrico no estômago?

Resolução da situação-problema

Primeiro, podemos plotar o gráfico dessa titulação, com base nos valores disponíveis na tabela, como mostrado na Figura 2.15.

Figura 2.15 | Gráfico de volume de NaOH (mL) versus pH para a titulação de acidez estomacal



Fonte: elaborada pela autora.

Depois, podemos calcular a concentração do ácido no estômago da seguinte forma:



$$5,0 \text{ mL}_{\text{NaOH}} \times 0,100 \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 0,50 \text{ mol}_{\text{NaOH}}$$

$$n_{\text{mols NaOH}} = n_{\text{mols HCl}}$$

$$\frac{0,50 \text{ mol}_{\text{HCl}}}{10 \text{ mL}} = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$$

Assim, através de uma titulação simples, foi possível determinar que a concentração de ácido clorídrico no estômago desse paciente é $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$, e o próximo passo seria o médico verificar se esse valor determinado corresponde a um caso de gastrite ou não.

Faça valer a pena

- 1.** As titulações podem ser empregadas de diversas maneiras, porém a sua principal aplicação industrial é na determinação da concentração de analitos em amostras reais, por exemplo, a determinação da quantidade de ácido acético no vinagre. Por isso, essa técnica é chamada de técnica volumétrica, pois, através de volumes, são determinadas essas concentrações. Assim, o maior desafio de um analista é determinar corretamente o volume de equivalência de uma titulação.

Considerando o exposto, das estratégias que seguem, qual delas seria a mais adequada para determinar o volume de equivalência em uma titulação entre um ácido fraco e uma base forte?

- a) Utilizando um gráfico de volume de titulante versus pH.
- b) Utilizando um gráfico de volume de titulado versus pH.
- c) Utilizando um gráfico de volume de titulante versus volume de titulado.
- d) Utilizando gráficos de 1^ª e 2^ª derivadas.
- e) Utilizando dados de massa do titulante.

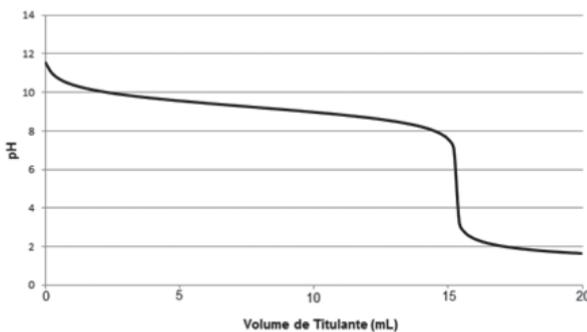
2. Titulações potenciométricas são amplamente empregadas no cotidiano industrial, especialmente para a determinação da concentração de diversos analitos e também na determinação de diversas constantes de equilíbrio termodinâmicas, tais como K_a , K_b e K_{ps} . Sabendo-se da grande aplicabilidade das titulações potenciométricas, um aluno montou o aparato para sua realização, com os seguintes itens:

- I. Uma bureta com a solução titulante.
- II. Um bêquer com a solução a ser titulada e uma barra magnética.
- III. Os eletrodos de pH imersos na solução titulada.
- IV. Um pHmetro para registro dos pHs durante a titulação.

Segundo o exposto, o aluno esqueceu qual vidraria e/ou equipamento para a realização de uma titulação potenciométrica?

- a) Um agitador magnético.
- b) Um erlenmeyer com a solução a ser titulada.
- c) Um indicador colorimétrico de pH.
- d) Um bico de büsen.
- e) Os itens descritos não são utilizados em uma titulação potenciométrica.

3. Uma indústria alimentícia estava com uma vaga aberta para a contratação de um estagiário na área química. Para verificar a habilidade do estagiário, a empresa propôs a realização de uma titulação ácido-base com auxílio de um pHmetro, porém não foram fornecidas maiores informações sobre as substâncias envolvidas no processo de titulação, e o desafio era dizer qual era o tipo de titulação. O candidato selecionado para a vaga teve a ideia de montar uma tabela de volume de titulante versus pH da solução e, na sequência, plotar um gráfico para tentar identificar qual era a titulação realizada no processo. O gráfico obtido pelo candidato é apresentado a seguir:



Fonte: elaborada pela autora.

Assim, com base em seus conhecimentos, o gráfico obtido pelo estagiário refere-se a que tipo de titulação?

- a) Titulação ácido forte e base forte.
- b) Titulação ácido fraco e base forte.
- c) Titulação ácido forte e base fraca.
- d) Titulação ácido poliprótico e base forte.
- e) Titulação ácido forte e base poliprótica.

Referências

BROWN, Theodore L.; LEMAY JR, H. Eugene; BURSTEN, Bruce E.; BURDGE, Julia R. **Química a ciência central**. 9. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005.

CHAGAS, Aécio P. Teorias Ácido-Base. **Química Nova na Escola**, [on-line], n. 9, maio 1999. Disponível em: <<http://qnesc.sbn.org.br/online/qnesc09/historia.pdf>>. Acesso em: 11 out. 2017.

COLLECTUBE, Química. **Medindo pH com pHmetro**. 2016. Disponível em: <<https://www.youtube.com/watch?v=zosqquhAQx0>>. Acesso em: 1 nov. 2017.

FIORUCCI, Antonio R.; SOARES, Márlon H. F. B.; CAVALHEIRO, Éder T. G. O conceito de solução tampão. **Química Nova Escola**, [on-line], n. 13, 2001. Disponível em: <<http://qnesc.sbn.org.br/online/qnesc13/v13a04.pdf>>. Acesso em: 20 out. 2017.

GUTZ, Ivano G. R. **CurTiPot**. 1992. Disponível em: <<http://www.iq.usp.br/gutz/Curtipot.html#Download>>. Acesso em: 13 set. 2017.

HAGE, David, S.; CARR, James, D. **Química Analítica e análise quantitativa**. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2012.

LIMA, Ana C. S.; AFONSO, J. C. A química do refrigerante. **Química Nova Escola**, [on-line], n. 3, v. 31, 2009. Disponível em: <http://qnesc.sbn.org.br/online/qnesc31_3/10-PEQ-0608.pdf>. Acesso em: 20 out. 2017.

MARCONATO, José C.; FRANCHETTI, Sandra M. M.; PEDRO, Roberto J. Uma proposta experimental para soluções tamponantes. **Química Nova Escola**, [on-line], n. 20, 2004. Disponível em: <<http://qnesc.sbn.org.br/online/qnesc20/v20a11.pdf>>. Acesso em: 20 out. 2017.

MARTINS, José V.; SOUZA, Ana P. R.; SALLES, Maiara O.; SERRANO, Silvia H. P. Determinação de ácido acético em amostra de vinagre adulterada com ácido clorídrico – um experimento integrado de titulação potenciométrica e condutométrica. **Química Nova**, [on-line], v. 33 n. 3, 2010. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422010000300049>. Acesso em: 31 out. 2017.

QUÍMICA eletroanalítica. Disponível em: <<http://www.ufjf.br/nupis/files/2012/04/aula-2-eletroanal%C3%ADtica.pdf>>. Acesso em: 30 out. 2017.

SILVA, Jonatas G.; LEHMKUHL, Arilson; ALCANFOR, Silvia K. B. Construção artesanal de um eletrodo iôn seletivo a chumbo (II): uma alternativa para disciplinas experimentais. **Química Nova**, [on-line], v. 32, n. 4, 2009. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422009000400039>. Acesso em: 30 out. 2017.

SKOOG, Douglas A. et al. **Fundamentos de química analítica**. 9. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2015.

Volumetria de precipitação, gravimetria e formação de complexos

Convite ao estudo

Será que a química analítica quantitativa e os métodos clássicos só podem ser aplicados para determinar ácidos e bases? Será que existem outros tipos de demandas analíticas? Se você respondeu sim, está no caminho certo. Imagine que você precisa analisar, com precisão e exatidão, outras substâncias, além de ácidos e bases, como, por exemplo, sais, óxidos, metais, ametais, entre outros. Qual estratégia você adotaria?

Assim, o objetivo desta unidade é estudarmos outros métodos e estratégias analíticas, fundamentadas em equilíbrio químicos diferentes dos equilíbrios ácido-base, entre eles, o equilíbrio de solubilidade e o equilíbrio de complexação aplicados ao contexto das análises químicas, amplamente empregadas no contexto industrial.

Gostou de saber o que está por vir? Então, para que o seu aprendizado seja mais estimulante e enriquecedor, vou apresentar a você uma nova missão. Você é o mais novo químico contratado por uma famosa joalheria brasileira. Essa joalheria tem o foco em produzir joias e semijoias com grande qualidade para um mercado especializado. Para isso, a joalheria adquire, de diversos fornecedores, metais como: ouro (Au) e prata (Ag) na forma de soluções líquidas e, estanho (Sn), cobre (Cu) e níquel (Ni) em forma de ligas sólidas. Você, como químico contratado por essa joalheria, deverá atuar no setor de controle de qualidade das matérias primas adquiridas (metais), tanto na forma de soluções líquidas, quanto das ligas sólidas. Exposto isso, sua função será controlar a qualidade das diversas matérias primas adquiridas, pois essa condição impacta

diretamente nas características finais das joias produzidas e comercializadas. Assim, a sua primeira tarefa será propor um método simples e seletivo para determinar os teores de prata (Ag) presentes nas soluções adquiridas pela joalheria. Sua segunda tarefa será propor outro método simples, específico e seletivo para determinar a quantidade de níquel (Ni), presente nas ligas sólidas utilizadas na produção de semijoias. E, para que você possa finalizar sua tarefa, você terá que propor um último método, desta vez que seja específico para determinar a quantidade de cobre (Cu) presente em outras ligas sólidas utilizadas pela joalheria.

E agora? Será que você conseguirá ajudar essa joalheria a melhorar a qualidade dos produtos adquiridos e comercializados fazendo a determinação de tantos metais diferentes? Tenho certeza de que sim!

Lembre-se de que nosso foco é empregar métodos clássicos de análise. Mas só para você não desanimar, lembre-se de que, no decorrer das seções, estudaremos os métodos analíticos clássicos de volumetria de precipitação, de complexação e também a gravimetria. As volumetrias de precipitação e complexação se assemelham bastante às volumetrias ácido-base. Porém a gravimetria é um método clássico ainda não explorado, utiliza uma estratégia analítica diferente da volumetria a qual estudaremos nessa unidade continuando nossa maravilhosa trajetória do conhecimento. Dessa forma, neste novo estágio, nosso objetivo será que você entenda e consiga aplicar os métodos descritos em sua atuação futura, tanto na indústria quanto no ensino de conceitos fundamentais da análise química. Torcerei muito pelo seu sucesso.

Bons estudos!

Seção 3.1

Volumetria de precipitação

Diálogo aberto

Imagine que você acabou de acordar e, ainda com sono, foi tomar o seu café da manhã. Nesse dia, você optou por tomar apenas uma xícara de café, porém, devido ao sono, você coloca muitas colheres de açúcar em seu café. Ao finalizar, você se depara com uma grande quantidade de açúcar no fundo da xícara e fica pensando o porquê de o açúcar não ter se dissolvido completamente. Essa parte de açúcar que não dissolveu poderá ser denominada na química de precipitado e nessa seção abordaremos justamente a formação e a utilização desses precipitados na análise química.

Assim, para o nosso processo ser sempre desafiador, desta vez, você assumirá um novo papel. Você é o mais novo químico contratado por uma famosa joalheria brasileira que produz joias e semijoias para um mercado especializado. Para garantir que os produtos estejam dentro de um rigoroso padrão de qualidade e, além disso, evitar qualquer tipo de fraude na aquisição de matérias-primas, você verificará as características químicas dos materiais adquiridos pela joalheria, pois essa condição impacta diretamente nas características finais das joias produzidas. Entre os materiais adquiridos pela joalheria estão ouro (Au) e prata (Ag) na forma de soluções líquidas e, estanho (Sn), cobre (Cu) e níquel (Ni) em forma de ligas sólidas.

Recentemente, a joalheria teve alguns problemas de qualidade com o único fornecedor da solução de prata (Ag). Com isso, decidiu testar a qualidade dessa solução em três novos possíveis fornecedores, que pretendem comercializar a um mesmo custo, essa solução para a empresa. Dessa forma, sua primeira tarefa será testar os teores de Ag de soluções líquidas desse metal. Para isso, você deverá propor um método simples e seletivo para determinar os teores de prata (Ag) presentes nessas soluções, a fim de selecionar o melhor fornecedor possível para que a joalheria adquira esse insumo. Lembrando que nossa disciplina está focada em métodos

clássicos de análise e sabendo que a prata é o analito, qual reagente seria capaz de determinar prata em uma solução? Como fazer essa determinação na prática? Você poderia gastar todo o lote de amostra com a sua análise, sabendo que esse lote tem um alto custo para empresa? Qual o volume de solução adequado para o método escolhido? Vamos resolver esse mistério?

As próximas páginas podem lhe ajudar com a sua missão, pois, nesta seção, abordaremos e estudaremos os fundamentos teóricos envolvidos na formação de precipitados. Além disso, veremos os métodos analíticos volumétricos, que envolvem a formação de precipitados. Entre eles, as titulações de precipitação, muito parecidas com as titulações ácido-base, e também a titulometria gravimétrica, que utiliza a massa do precipitado, para determinar a concentração do analito na amostra. Assim sugiro que você se prepare, pois precisaremos do seu empenho e além de um pensamento lógico e analítico para avançarmos e obtermos sucesso ao final da sua jornada.

Vamos nessa?

Não pode faltar

Começaremos nossa seção discutindo os conceitos de soluções e solubilidade. A solubilidade pode ser definida como a máxima quantidade de uma substância (sólido) que pode ser dissolvida em certa quantidade de solvente a uma determinada temperatura, formando uma solução estável, que apresenta apenas uma única fase. A solubilidade observada depende de muitos fatores, entre eles, das características do solvente e do sólido, da temperatura, da pressão, da ocorrência de reações paralelas, entre outros (HAGE; CARR, 2012, p. 142 e 143).



Lembre-se

Você se lembra de quais são os tipos de soluções que podemos formar a partir da solubilização de um sólido em um solvente?

Podemos formar três tipos de soluções:

(1) Soluções insaturadas: quando adicionamos uma quantidade de sólido abaixo do coeficiente ou limite de solubilidade, observamos assim, apenas uma fase de solução.

(2) Soluções saturadas: quando adicionamos uma quantidade de soluto acima do coeficiente ou limite de solubilidade no solvente, observamos assim, duas fases distintas na solução, uma líquida e uma sólida (corpo de fundo da solução).

(3) Soluções supersaturadas: quando adicionamos uma quantidade de soluto acima do coeficiente ou limite de solubilidade no solvente, mas observamos apenas uma fase na solução resultante, porém essa solução formada tem a característica de ser muito instável e qualquer perturbação, mesmo que pequena, na temperatura, pressão, entre outras propriedades faz com que ocorrerá a precipitação, levando ao aparecimento de uma fase sólida.

Assim, quando uma substância é pouco solúvel ou insolúvel ela tende a permanecer, em sua maior parte, na forma sólida quando colocada em solução, formando o que denominamos de precipitados. Dessa forma, a Tabela 3.1 traz a solubilidade de alguns compostos iônicos muito empregados no dia-a-dia e também no contexto industrial.

Tabela 3.1 | Solubilidade de alguns compostos iônicos em água

Compostos	Solubilidade em água	Exceções
Óxidos (MO) e Hidróxidos (MOH)	Insolúveis	NaOH, KOH, NH ₄ OH e Ba(OH) ₂
Halatos (Cl⁻, Br⁻, I⁻)	Solúveis	Ag ⁺ , Hg ₂ ⁺² , Pb ⁺² e HgI ₂
Sulfetos (S²⁻)	Insolúveis	Formados por metais alcalinos e alcalinoterrosos.
Fluoretos (F⁻)	Insolúveis	Formados por metais alcalinos e Ag ⁺ , Bi ⁺³ , Fe ⁺³ e Sn ⁺⁴
Sulfatos (SO₄⁻²)	Solúveis	Pb ⁺² , Ba ⁺² , Se ⁺² , Ca ⁺² e Ag ⁺
Cromatos (CrO₄⁻²)	Insolúveis	Formados por metais alcalinos, Zn ⁺² , Ca ⁺² e Mg ⁺²
Carbonatos (CO₃⁻²), Fosfatos (PO₄⁻³), Boratos (BO₃⁻³) e Oxalatos (C₂O₄⁻²)	Insolúveis	Formados por metais alcalinos.
Sais de: Na ⁺ , K ⁺ , NH ₄ ⁺ , NO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻ , ClO ₃ ⁻ e CH ₃ COO ⁻	Solúveis	KClO ₄

Fonte: Adaptada de Atkins e Jones (2006).

Alguns compostos, quando colocados na presença de um solvente, permanecem na forma sólida, quando isso ocorre, podemos dizer que esse sólido é um precipitado em solução. Porém, essa não é a única forma de visualizarmos um precipitado. Podemos observar um processo de precipitação, ao misturarmos duas substâncias, a priori solúveis, que, ao reagiram, podem formar uma substância pouco solúvel (precipitado). Como por exemplo, ao misturarmos soluções aquosas de iodeto de potássio (KI) e de nitrato de chumbo ($Pb(NO_3)_2$), ambas inicialmente solúveis, observamos a formação de precipitado, pois, após a reação, forme-se o precipitado de iodeto de chumbo (PbI_2), que é insolúvel em água. A reação que ocorre ao misturarmos estas soluções é:

$$2KI_{(aq)} + Pb(NO_3)_{2(aq)} \rightarrow PbI_{2(s)} + 2KNO_{3(aq)}$$


Pesquise mais

Veja como é bonita a formação do precipitado de iodeto de chumbo (amarelo) no vídeo: <<https://www.youtube.com/watch?v=IffFNNvMrj0>>. Acesso em 8 de dez. 2017.

Assim, quando temos em uma solução, a presença de um composto pouco solúvel forma-se o que denominamos equilíbrio de solubilidade, regido por uma constante do produto de solubilidade/precipitação (K_{ps}) ou, como, também denominado em muitos livros, apenas como produto de solubilidade. A partir desse produto de solubilidade podemos calcular, por exemplo, a solubilidade do composto, para assim sabermos qual a concentração de sal ficará solúvel, lembrando que essa concentração será geralmente muito pequena, pois estamos trabalhando com sólidos pouco solúveis.

Dessa forma, na Tabela 3.2, são apresentados alguns produtos de solubilidade para compostos iônicos com baixa solubilidade em água, determinados em temperaturas que variaram de 18 °C a 25 °C. Mas, se você precisar de algum que não conste na Tabela 3.2, não se preocupe em todos os livros de química analítica nas seções anexos ou apêndices, você poderá encontrar extensas tabelas de produto de solubilidade em várias temperaturas, para vários sais e solventes.

Tabela 3.2 | Produto de solubilidade para compostos iônicos com baixa solubilidade em água, em 25 °C e força iônica igual a zero

Substância	Reação de Dissociação	Produto de Solubilidade (K_{ps})
Sulfato de bário	$\text{BaSO}_{4(s)} \rightleftharpoons \text{Ba}^{+2}_{(aq)} + \text{SO}_{4^{-2}}_{(aq)}$	$[\text{Ba}^{+2}] \cdot [\text{SO}_4^{-2}] = 1,08 \times 10^{-10}$
Sulfato de cálcio	$\text{CaSO}_{4(s)} \rightleftharpoons \text{Ca}^{+2}_{(aq)} + \text{SO}_{4^{-2}}_{(aq)}$	$[\text{Ca}^{+2}] \cdot [\text{SO}_4^{-2}] = 2,4 \times 10^{-5}$
Sulfeto de cobre (II)	$\text{CuS}_{(s)} \rightleftharpoons \text{Cu}^{+2}_{(aq)} + \text{S}^{2-}_{(aq)}$	$[\text{Cu}^{+2}] \cdot [\text{S}^{2-}] = 8,0 \times 10^{-37}$
Cloreto de prata	$\text{AgCl}_{(s)} \rightleftharpoons \text{Ag}^{+}_{(aq)} + \text{Cl}^{-}_{(aq)}$	$[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = 1,77 \times 10^{-10}$
Brometo de prata	$\text{AgBr}_{(s)} \rightleftharpoons \text{Ag}^{+}_{(aq)} + \text{Br}^{-}_{(aq)}$	$[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Br}^-] = 5,35 \times 10^{-13}$
Iodeto de prata	$\text{AgI}_{(s)} \rightleftharpoons \text{Ag}^{+}_{(aq)} + \text{I}^{-}_{(aq)}$	$[\text{Ag}^+] \cdot [\text{I}^-] = 8,52 \times 10^{-17}$
Fluoreto de bário	$\text{BaF}_{2(s)} \rightleftharpoons \text{Ba}^{+2}_{(aq)} + 2 \text{F}^{-}_{(aq)}$	$[\text{Ba}^{+2}] \cdot [\text{F}^-]^2 = 1,5 \times 10^{-6}$
Fluoreto de cálcio	$\text{CaF}_{2(s)} \rightleftharpoons \text{Ca}^{+2}_{(aq)} + 2 \text{F}^{-}_{(aq)}$	$[\text{Ca}^{+2}] \cdot [\text{F}^-]^2 = 3,2 \times 10^{-11}$
Hidróxido de Ferro (III)	$\text{Fe(OH)}_{3(s)} \rightleftharpoons \text{Fe}^{+3}_{(aq)} + 3 \text{OH}^{-}_{(aq)}$	$[\text{Fe}^{+3}] \cdot [\text{OH}^-]^3 = 7,9 \times 10^{-16}$
Hidróxido de ferro (III)	$\text{Fe(OH)}_{3(s)} \rightleftharpoons \text{Fe}^{+3}_{(aq)} + 3 \text{OH}^{-}_{(aq)}$	$[\text{Fe}^{+3}] \cdot [\text{OH}^-]^3 = 1,6 \times 10^{-39}$

Fonte: adaptada de Harris (2017, p. 826-827).

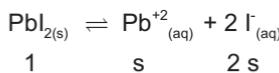


Exemplificando

Vamos usar como exemplo o sólido pouco solúvel de PbI_2 formado como precipitado na reação estudada. Por ser pouco solúvel, ele forma em água um equilíbrio químico como segue:



Se quisermos calcular a solubilidade desse sal na água, temos que usar a mesma ideia de equilíbrio químico que já empregamos para os ácidos e bases fracas e, dessa forma, podemos calcular a solubilidade do sal, lembrando que o sólido original, neste caso o PbI_2 , sempre terá o valor de concentração igual a 1, uma abordagem prática, sempre empregada nesse tipo de equilíbrio. Assim, podemos calcular a solubilidade do sal da seguinte forma:



Solubilidade:

$$K_{ps} = \frac{[Pb^{+2}] \cdot [I^-]^2}{[PbI_2]} = 7,9 \times 10^{-9} = \frac{[s] \cdot [2s]^2}{[1]} = [s] \cdot [2s]^2$$

$$[s] \cdot [2s]^2 = 7,9 \times 10^{-9} \Rightarrow 4s^3 = 7,9 \times 10^{-9}$$

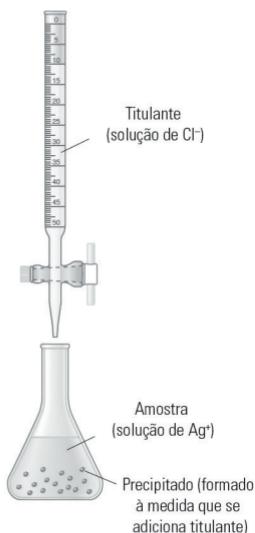
$$s^3 = \frac{7,9 \times 10^{-9}}{4} \Rightarrow s = \sqrt[3]{\frac{7,9 \times 10^{-9}}{4}} \Rightarrow s = 1,25 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Porém, como vocês já sabem nosso foco nesta disciplina não é apenas estudar os diversos tipos de equilíbrio químico, mas também aplicá-los no contexto da análise química quantitativa, em especial, em métodos analíticos clássicos (volumetrias e gravimetria). Dessa forma, vale aqui ressaltar que o equilíbrio de precipitação, dentre todos os demais equilíbrios, é o mais versátil em termos de aplicabilidade, pois, a partir deste equilíbrio, conseguimos efetuar três tipos de análise química quantitativa:: (1) A volumetria de precipitação; (2) A volumetria gravimétrica e; (3) A gravimetria. Discutiremos nesta seção os dois primeiros métodos e na próxima abordaremos em profundidade o terceiro método.

Volumetria de precipitação

O método volumétrico de precipitação é muito semelhante aos métodos volumétricos já estudados para ácidos e bases. Dessa forma, teremos que efetuar uma titulação entre um titulante (solução que fica na bureta e tem concentração e reação estequiométrica conhecidas, com o analito) e um titulado (solução que fica no erlenmeyer e contém o analito) e a partir do volume gasto do titulante conseguiremos determinar a concentração do analito. A grande diferença é que desta vez produziremos como produto da reação entre titulante e titulado uma substância com baixa solubilidade ou insolúvel, ou seja, haverá a formação de um precipitado no erlenmeyer. Um exemplo desse tipo de titulação pode ser visualizado na Figura 3.1, em que o titulante é uma solução padrão de íons cloreto (Cl^-) e o analito é a prata em solução (Ag^+), assim a medida que o titulante cloreto é adicionado sobre a amostra que contém prata forma-se o precipitado de cloreto de prata (AgCl), como na reação: $\text{Ag}^+_{(aq)} + \text{Cl}^-_{(aq)} \rightleftharpoons \text{AgCl}_{(s)}$ ($K_{ps} = 1,77 \times 10^{-10}$).

Figura 3.1 | Titulação de precipitação entre cloreto e prata, formando o precipitado de cloreto de prata pouco solúvel



Fonte: Hage & Carr (2012, p. 321).

Por sempre haver a formação de um precipitado neste tipo de volumetria, algumas titulações de precipitação não utilizam indicadores, pois o ponto final da titulação é indicado no momento que não houver mais a formação de precipitado. As técnicas titulométricas que não utilizam indicadores são denominadas técnicas de '*ponto claro*' (do inglês, *clear-point*). Também, pode-se empregar um indicador que forme um produto colorido (ou uma cor diferente do precipitado), que ajudará na identificação do ponto final da titulação. Como, por exemplo, para uma solução neutra de íons cloreto com nitrato de prata, pode-se empregar como indicador uma solução de cromato de potássio para servir como indicador. Assim, diversos tipos de indicadores podem ser empregados, entre eles, os indicadores de adsorção, os indicadores metalocrônicos, ou qualquer tipo de indicador que forme um precipitado colorido ao final da reação principal. E, além dos indicadores, os métodos espectrofotométricos e potenciométricos também podem ser empregados para essas titulações.



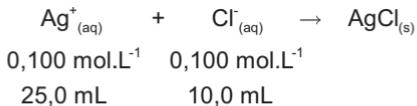
Como seriam as volumetrias de precipitação utilizando métodos espectrofotométricos e potenciométricos na detecção do ponto final da titulação? Consulte seus amigos e observem quais são as ideias que surgem no grupo.

As titulações de precipitação mais empregadas atualmente são as que utilizam como agente precipitante a prata (Ag^+) para determinar os mais diversos haletos (F^- , Cl^- , Br^- e I^-), ou vice-versa, essas titulações são denominadas argentimétricas. O bário (Ba^{+2}) também é utilizado em titulações como agente precipitante na determinação de teores de sulfato ($\text{SO}_4^{=2-}$) em diversas amostras, através da precipitação de sulfato de bário (BaSO_4).

Assim como nas titulações ácido-base, podemos dividir uma curva de titulação de precipitação em quatro regiões: (1) antes da adição do titulante (início); (2) antes do ponto de equivalência; (3) no ponto de equivalência; e (4) depois do ponto de equivalência. Para que fique claro como devem ser feitos os cálculos em cada uma dessas regiões da titulação e como traçamos uma curva dessa titulação, vamos utilizar o exemplo exposto na Figura 3.1, em que temos, como titulante, uma solução de cloreto (Cl^-) 0,100 mol.L⁻¹ e como titulado uma solução de prata (Ag^+) 0,100 mol.L⁻¹.

1. Antes da adição de solução de cloreto (Início) – Consideram-se apenas os 25,0 mL de solução de Ag^+ 0,100 mol.L⁻¹ e calcula-se o pAg. Para calcularmos pAg, utilizamos o mesmo modo de cálculo de pH, sendo $\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$, da mesma forma: $\text{pAg} = -\log [\text{Ag}^+]$. Assim temos: $[\text{Ag}^+] = 0,100 \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow \text{pAg} = -\log 0,100 \text{ mol.L}^{-1} = 1,00$.

2. Antes do ponto de equivalência – adição de 10,0 mL de Cl^- 0,100 mol.L⁻¹. Temos o início da reação de precipitação, mas ainda temos um excesso de prata no meio reacional, que deverá ser considerada para o cálculo de pAg, como apresentado a seguir:



$$n_{\text{Ag}^+} = 0,100 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times \frac{1\text{L}}{1000 \text{mL}} \times 25,0 \text{ mL} = 2,50 \times 10^{-3} \text{ mols}$$

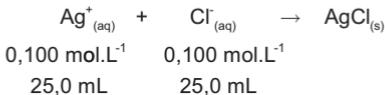
$$n_{\text{Cl}^-} = 0,100 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times \frac{1\text{L}}{1000 \text{mL}} \times 10,0 \text{ mL} = 1,00 \times 10^{-3} \text{ mols}$$

$$n_{\text{Ag}^+} - n_{\text{Cl}^-} = n_{\text{Ag}^+ \text{ excesso}} \Rightarrow 2,50 \times 10^{-3} \text{ mols} - 1,00 \times 10^{-3} \text{ mols} = 1,50 \times 10^{-3} \text{ mols}$$

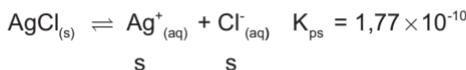
$$[\text{Ag}^+] = \frac{1,50 \times 10^{-3} \text{ mols}}{35,0 \text{ mL} \text{(volume total)}} \times \frac{1000 \text{ mL}}{1\text{L}} = 4,28 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{pAg} = -\log 4,28 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} = 1,37$$

3. No ponto de equivalência – após a adição de 25,0 mL de solução de Cl^- 0,100 mol.L⁻¹. Agora, temos o mesmo número de mols de titulante e titulado. Assim, o pAg desta etapa será calculado apenas pela dissociação do sal pouco solúvel formado de cloreto de prata (AgCl), como apresentado a seguir:



$$n_{\text{Ag}^+} = n_{\text{Cl}^-} = 0,100 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times \frac{1\text{L}}{1000 \text{mL}} \times 25,0 \text{ mL} = 2,50 \times 10^{-3} \text{ mols}$$



$$K_{\text{ps}} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] \Rightarrow 1,77 \times 10^{-10} = [\text{s}] \cdot [\text{s}] = s^2 \Rightarrow s = \sqrt{1,77 \times 10^{-10}}$$

$$s = 1,33 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} = [\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-]$$

$$\text{pAg} = -\log 1,33 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} = 4,88$$

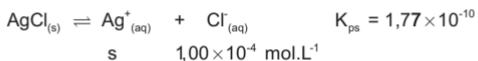
4. Após o ponto de equivalência – Após a adição de 26,0 mL de solução de Cl^- 0,100 mol.L⁻¹. Nesse ponto, temos um excesso de cloreto no meio reacional, que deverá ser considerado no equilíbrio químico, para que seja possível calcular a concentração de prata solúvel, para na sequência calcularmos pAg, como apresentado a seguir:



$$n_{\text{Ag}^+} = 0,100 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times \frac{1\text{L}}{1000 \text{mL}} \times 25,0 \text{ mL} = 2,50 \times 10^{-3} \text{ mols}$$

$$n_{\text{Cl}^-} = 0,100 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times \frac{1\text{L}}{1000 \text{mL}} \times 26,0 \text{ mL} = 2,60 \times 10^{-3} \text{ mols}$$

$$n_{\text{Cl}^-} - n_{\text{Ag}^+} = n_{\text{Cl}^- \text{ excesso}} \Rightarrow 2,60 \times 10^{-3} \text{ mols} - 2,50 \times 10^{-3} \text{ mols} = 1,00 \times 10^{-4} \text{ mols}$$



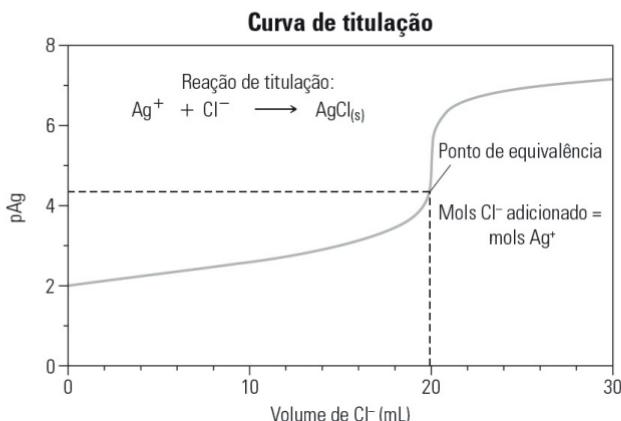
$$K_{ps} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] \Rightarrow 1,77 \times 10^{-10} = [s] \cdot [1,00 \times 10^{-4}] \Rightarrow s = \frac{1,77 \times 10^{-10}}{1,00 \times 10^{-4}}$$

$$s = 1,77 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1} = [\text{Ag}^+]$$

$$p\text{Ag} = -\log 1,77 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1} = 5,75$$

Assim, a curva de uma titulação de precipitação é composta por dois eixos, um com o volume de titulante (mL) e outro com pM (p do metal ou do analito, por exemplo, pAg). Um exemplo desse tipo de curva de titulação pode ser observado na Figura 3.2.

Figura 3.2 | Curva de titulação de precipitação esperada para 10,00 mL de Ag^+ 0,01000 mol.L⁻¹ com Cl^- 0,0050000 mol.L⁻¹



Fonte: Hage & Carr (2012, p. 321).

Volumetria gravimétrica

As titulações gravimétricas ou titulações de massa são diferentes das titulações volumétricas, pois ao invés de determinarmos o volume do titulante, determinamos a massa de titulante. Dessa forma, algumas adaptações são necessárias, entre elas, a alteração da bureta por uma balança com dosador de massa. Essas titulações são pouco empregadas e discutidas quando comparadas as titulações volumétricas de precipitação, porém podem ser realizadas tão fácil e tão rapidamente quanto as titulações volumétricas, além de poderem ser automatizadas o que torna o trabalho menos laborioso.



Nesta seção, vimos muitos conceitos importantes, porém vale uma rápida revisão para que você assimile para sempre esses conceitos:

- Equilíbrio de solubilidade: ocorre quando temos em uma solução a presença de um composto pouco solúvel e é regido pelo produto de solubilidade (K_{ps}).
- Volumetria de precipitação: determina-se o volume de um titulante para que seja possível calcularmos a concentração de um analito em uma amostra, seus perfis teórico e experimental são muito semelhantes as titulações ácido base.
- Volumetria gravimétrica: determina-se a massa do titulante para que seja possível calcularmos a concentração de um analito em uma amostra.

Sem medo de errar

Agora você é o químico de uma famosa joalheria brasileira, que recentemente teve alguns problemas de qualidade com o único fornecedor da solução de prata (Ag). Assim, sua função será testar as soluções líquidas desse metal de três possíveis candidatos ao fornecimento à joalheria. Para isso, você deverá propor um método simples e seletivo para determinar os teores de prata (Ag) presentes nessas soluções, a fim de selecionar o melhor fornecedor possível para que a joalheria adquira esse insumo.

Antes de você propor um método, seria interessante pensar nas condições da amostra e também do analito. Temos a informação de que a amostra é líquida. Isso facilita muito nosso trabalho visto que, se a amostra fosse sólida, ela exigiria algum tipo de preparo. Você já deve ter percebido que as técnicas analíticas que estamos estudando no material não fazem uso de amostras sólidas e sim, líquidas.

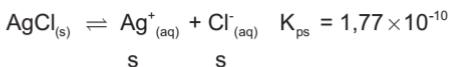
Desta forma, você deve pensar sobre o analito. Sabemos que queremos determinar a prata (Ag) nessas três amostras, assim, temos que pensar na escolha do método simples e seletivo para determinar

esses teores. Assim como estudado, poderíamos empregar uma volumetria de precipitação. Para isso, colocaríamos as soluções recebidas pelos três fornecedores em um frasco de erlenmeyer, usando para isso pequenos volumes de amostra, devido ao custo da mesma. E, para que houvesse a precipitação, poderíamos utilizar como titulante uma solução padrão de cloreto (Cl^-) ou de qualquer outro halogênio que formaria um precipitado de baixa solubilidade com os íons de prata na solução. Essa solução padrão de cloreto poderia ter origem de compostos solúveis de cloreto, como, por exemplo, o cloreto de sódio (NaCl). Assim, no processo de titulação o sólido de cloreto de prata (AgCl) seria formado, como na reação:



No ponto de equivalência todos os mols de prata teriam reagido com os mols de cloreto adicionados estequiométricamente formando o cloreto de prata. Assim, para indicar esse ponto de equivalência, poderíamos utilizar como indicadores: (1) um excesso de cromato (CrO_4^{2-}), que reagiria com a prata formando cromato de prata (Ag_2CrO_4), que é um sólido vermelho e, com a adição de cloreto, esse precipitado seria dissociado, gerando o precipitado de cloreto de prata que é branco, assim, o ponto final da titulação seria indicado no momento que não houvesse mais a cloração vermelha presente no frasco ou; (2) fluoresceína, que é um indicador fluorescente de absorção, que muda de cor indicando se a solução tem excesso de prata ou excesso de cloreto ou; (3) utilizar uma técnica potenciométrica com eletrodos seletivos de prata para a detecção do ponto final da titulação, através dos potenciais determinados nos eletrodos. Lembrado que, além desses indicadores, outros poderiam ser empregados.

Também seria possível prever o pAg para o ponto de equivalência dessa titulação. Sabendo-se que o $K_{\text{ps(AgCl)}} = 1,77 \times 10^{-10}$ e que, no ponto de equivalência, consideramos apenas a dissociação do cloreto de prata, poderíamos calcular a concentração de prata livre em solução, e na sequência o pAg , como segue:



$$K_{\text{ps}} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] \Rightarrow 1,77 \times 10^{-10} = [\text{s}] \cdot [\text{s}] = \text{s}^2 \Rightarrow \text{s} = \sqrt{1,77 \times 10^{-10}}$$

$$\text{s} = 1,33 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} = [\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-]$$

$$\text{pAg} = -\log 1,33 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} = 4,88$$

Com isso, você teria proposto um método completo, simples, seletivo e econômico para a determinação de prata nas soluções dos fornecedores da joalheria. Sendo possível verificar a qualidade das mesmas e também possíveis fraudes.

Avançando na prática

Determinação de sulfato em água do mar

Descrição da situação-problema

Desta vez, você, como professor de química, foi convidado pela marinha brasileira para dar uma palestra e treinar os biólogos marinhos para caracterizar adequadamente o ambiente aquático.

Dentre os diversos parâmetros analisados estão: temperatura, pressão osmótica, teores de: sódio, cloretos, brometos, sulfetos, sulfatos, entre outros. Sabendo que a determinação de sulfatos é muito importante para a manutenção da qualidade da vida marinha, você saberia começar sua palestra/treinamento discutindo um método simples, rápido e econômico para essa determinação.

Resolução da situação-problema

Um método simples, rápido e econômico que poderia ser proposto e discutido para a determinação de sulfatos na água do mar seria uma titulação de precipitação. Para isso, a água do mar deveria ser filtrada para a remoção de algum sólido presente e, na sequência, um volume conhecido dessa água do mar filtrada poderia ser adicionado a um erlenmeyer. Para que houvesse a formação de um precipitado, poderíamos utilizar como titulante uma solução padrão de bário (Ba^{+2}), que poderia ter origem de compostos solúveis de bário, como o hidróxido de bário ($Ba(OH)_2$), fosfato de bário ($BaCO_3$), carbonato de bário ($Ba_3(PO_4)_2$), entre outros. Assim, no processo de titulação o sólido de sulfato de bário ($BaSO_4$), seria formado, como na reação: $Ba^{+2}_{(aq)} + SO_4^{-2}_{(aq)} \rightarrow BaSO_4_{(s)}$.

Além disso, sabendo que no ponto de equivalência todos os mols de sulfato teriam reagido com os mols de bário adicionados estequiométricamente formando o sulfato de bário e, que após o ponto de equivalência não haveria mais a formação de precipitado,

poderíamos usar a técnica do “ponto-claro” para a identificação do ponto final da titulação.

Também seria possível prever o pSO_4 para o ponto de equivalência dessa titulação. Sabendo-se que o $K_{\text{ps}(\text{BaSO}_4)} = 1,08 \times 10^{-10}$ e que, no ponto de equivalência, consideramos apenas a dissociação do sulfeto de bário (pouco solúvel), poderíamos calcular a concentração de sulfato livre em solução, e na sequência o pSO_4 , como segue:

$$\begin{array}{l} \text{BaSO}_{4(s)} \rightleftharpoons \text{Ba}_{(aq)}^{+2} + \text{SO}_{4(aq)}^{-2} \quad K_{\text{ps}} = 1,08 \times 10^{-10} \\ \text{S} \qquad \qquad \qquad \text{S} \\ K_{\text{ps}} = [\text{Ba}^{+2}] \cdot [\text{SO}_4^{-2}] \Rightarrow 1,08 \times 10^{-10} = [\text{s}] \cdot [\text{s}] = \text{s}^2 \Rightarrow \text{s} = \sqrt{1,08 \times 10^{-10}} \\ \text{s} = 1,04 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} = [\text{Ba}^{+2}] = [\text{SO}_4^{-2}] \\ \text{pAg} = -\log 1,04 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} = 4,98 \end{array}$$

Faça valer a pena

1. Um estagiário de química queria preparar uma solução $0,300 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de fluoreto de cálcio (CaF_2). Dessa forma, ele fez os cálculos e foi para o laboratório preparar a tal solução. No laboratório, o estagiário percebeu que o sal não dissolia em água, dando-se conta de que o sal era pouco solúvel e de que ele não conseguiria preparar a solução na concentração desejada. Assim, a fim de se informar a respeito do fluoreto de cálcio, ele encontrou em um livro de química analítica o K_{ps} do sal, que era $5,3 \times 10^{-9}$ e, com esse dado, calculou a solubilidade do mesmo em água.

Repita as contas do estagiário e diga qual a solubilidade do fluoreto de cálcio em água.

- a) $1,1 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
- b) $1,74 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
- c) $5,15 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
- d) $7,3 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
- e) $1,3 \times 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

2. Uma empresa tem como análise de rotina a determinação de prata em diversos tipos de amostra. Na prática, a determinação de prata é feita por uma volumetria de precipitação em que o titulante empregado é uma solução padrão de brometo (Br^-). No ponto de equivalência dessas titulações, todos os mols de prata presentes na amostra terão reagido com mols de brometo adicionado, segundo a reação: $\text{Ag}^+_{(\text{aq})} + \text{Br}^-_{(\text{aq})} \rightarrow \text{AgBr}_{(\text{s})}$. Sabendo que o $K_{\text{ps}(\text{AgBr})} = 5,35 \times 10^{-13}$. Qual o pAg dessa titulação no ponto de equivalência?

- a) 4,88.
- b) 6,14.
- c) 7,00.
- d) 4,29.
- e) 6,28.

3. Um químico precisava preparar uma solução aquosa de um sal pouco solúvel. Para que a solução preparada não tivesse corpo de fundo (precipitado), ele decidiu aquecer a água até 80 °C e na sequência dissolver lentamente o sal. Assim, ao final do primeiro dia de experimento, o químico havia preparado uma solução límpida sem a presença de nenhum sólido. No dia seguinte, quando o químico foi utilizar a solução, ele percebeu a formação de pequenas partículas de precipitado, o que o impediu de efetuar o seu experimento.

Enunciado:

Que tipo de solução o químico havia preparado no primeiro dia de experimento?

- a) Solução saturada.
- b) Solução supersaturada.
- c) Solução insaturada.
- d) Solução alcóolica.
- e) Solução precipitada.

Seção 3.2

Gravimetria

Diálogo aberto

Imagine que você precise determinar a quantidade de um metal em uma amostra. Será que apenas técnicas volumétricas (titulação) seriam capazes de suprir essa demanda? Será que existe algum outro método para realizarmos essa análise? Nessas circunstâncias, temos a análise gravimétrica, que analisa diversos metais por meio da precipitação dos mesmos.

Para que você vivencie e experimente esse contexto, você deverá se lembrar do seu desafio: você é o químico contratado por uma famosa joalheria brasileira, que tem o foco de vender produtos para um mercado especializado, por isso, sua função é controlar a qualidade das matérias-primas adquiridas. Dessa vez, você precisará analisar algumas ligas de níquel (Ni) que serão utilizadas para preparar os banhos de niquelação da empresa. Assim, sua segunda tarefa será propor um método simples, específico e seletivo para determinar a quantidade de níquel (Ni) presente nas ligas sólidas utilizadas na produção de semijoias. Assim, mais uma vez, você terá que pensar em algumas questões, por exemplo: como analisar uma liga metálica sólida? Qual método seria adequado para determinar o níquel presente na liga? Será que mais uma vez você utilizará uma volumetria? Ou será que pode haver alguma outra forma de determinação?

Vai encarrar o desafio? Vamos, eu sei que você conseguirá!

Acreditamos que esta nova seção possa te ajudar, pois, nessa etapa, você estudará outro tipo de método clássico: a gravimetria. Para isso, você verá os fundamentos teóricos e práticos envolvidos em uma análise gravimétrica, e também todas as etapas que compreendem a formação de um precipitado e sua purificação. Serão discutidos os diferentes tipos de analitos que poderemos determinar a partir de uma análise gravimétrica e você estudará os cálculos envolvidos na relação entre massa do composto pesado e sua concentração na amostra. Abordaremos os tipos de erros

frequentes nesse tipo de análise e veremos o porquê desse método clássico ainda ser tão utilizado. Dessa forma, todos os conceitos já aprendidos no decorrer dessa e de outras disciplinas serão fundamentais para que você avance cada vez mais rápido. E aí, você está preparado para o que virá?

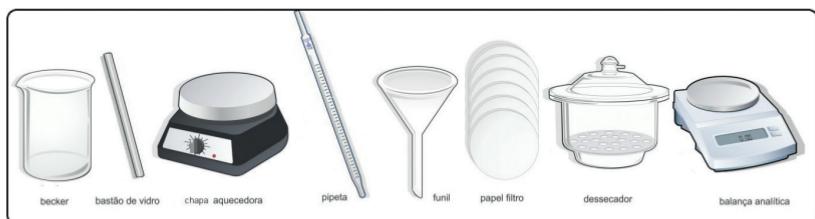
Bons estudos!

Não pode faltar

Nas análises de volumetria, determinamos a concentração de um analito em uma amostra a partir de uma medida de volume, já na gravimetria determinaremos a concentração de um analito em uma amostra a partir de uma medida de massa. Assim, segundo Harris (2017), na análise gravimétrica, a massa de um determinado produto é usada para calcular a quantidade do analito (da espécie que está sendo analisada) presente na amostra, sendo este um método analítico clássico em que são utilizadas somente informações sobre a massa de um precipitado, na sua forma mais pura possível, e a estequiometria de reação utilizada para gerar tal precipitado.

A grande vantagem da análise gravimétrica, quando comparada a outras técnicas analíticas, é que determinar a massa de uma substância é uma das medições mais exatas disponíveis. Assim, além disso, esse método é simples, preciso e econômico, sendo necessários poucos equipamentos e vidrarias para sua realização. Assim, na Figura 3.3, é possível visualizar os principais aparelhos necessários para uma análise gravimétrica, entre elas, bêquer, bastão de vidro, chapa aquecedora, pipeta, funil e papel de filtro, dessecador e balança analítica.

Figura 3.3 | Aparatos necessários para uma análise gravimétrica



Fonte: adaptada de: <<http://www.vidrariadelaboratorio.com.br/vidrarias-de-laboratorio-2/>>. Acesso em: 25 nov. 2017.

Porém, embora essa técnica seja simples e de fácil execução na teoria, a obtenção de resultados precisos e exatos requer grande atenção e cuidado aos detalhes no momento da prática. Assim, um dos critérios para se obter uma boa precisão e exatidão é que o precipitado gerado e pesado tenha massa superior a 0,10 g. Além disso, para a execução desse tipo de análise, gasta-se um tempo considerável, isso porque o processo é dividido em várias etapas, necessárias para evitar os erros descritos.

O objetivo central da execução de uma análise gravimétrica é determinar a concentração do analito a partir da massa de um precipitado. Para que você entenda o que é um precipitado veremos o exemplo a seguir, no qual A seria o nosso analito e B o nosso reagente precipitante e, após a reação, há a formação do composto AB, que é um sólido ou precipitado.



Dessa forma, o ideal em gravimetria é que o composto AB apresente as seguintes características: (1) ser insolúvel, para que o composto precipitado contenha todo o analito e para não ocorrer perdas do precipitado durante as etapas subsequentes da gravimetria; (2) ser facilmente filtrável e lavável, estando especialmente na forma de cristais e/ou partículas grandes, evita-se a formação de coloides, por esse motivo; (3) ser pura ou facilmente purificada e; (4) ter composição química conhecida e definida.

Assim, agora que você já sabe as características adequadas de um precipitado, estudaremos as etapas de uma análise gravimétrica, que são: (1) preparo da amostra; (2) precipitação; (3) digestão do precipitado; (4) filtração; (5) lavagem do filtrado; (6) secagem ou pirólise (aquecimento intenso); (7) pesagem; (8) cálculos. Todas elas ocorrem de modo sequencial e estão presentes na análise gravimétrica de qualquer analito, assim, devido à grande importância e à especificidade de cada uma dessas etapas, estudaremos e entenderemos cada uma delas no decorrer desta seção.



Refletia

Será que todas as amostras que analisamos em laboratório são líquidas? Ou será que também existem amostras sólidas? E amostras gasosas? Você consegue pensar exemplos desses diversos tipos de amostras?

Preparo da amostra: As análises gravimétricas mais utilizadas e mais tradicionais utilizam apenas soluções líquidas, assim, é necessário que o analito esteja dissolvido em uma solução para que possa ser precipitado. Dessa forma, se a amostra que o analito se encontra não estiver na forma líquida, a amostra necessitará de um preparo, por isso, a existência dessa etapa em um método gravimétrico.

Entre os diferentes tipos de preparo de amostra, os mais comuns são: (a) dissolução ácida: neste caso, a amostra é dissolvida utilizando-se soluções ácidas concentradas, entre os ácidos mais utilizados temos HCl, HNO_3 , H_2SO_4 , HClO_4 ou HF; (b) digestão ácida: esse é um método que, além de utilizar ácidos concentrados, faz o aquecimento do ácido junto com a amostra, o que propicia um ambiente altamente oxidante, auxiliando a solubilização da amostra; (c) calcinação: neste método, efetua-se a queima a seco da matéria orgânica da amostra, costuma-se, na sequência, solubilizar o restante com ácidos e; (d) fusão: trata-se de efetuar o aquecimento da amostra até que esta atinja o seu ponto de fusão e passe do estado sólido para o líquido.

Alguns fatores que devem ser considerados nessa etapa são: (a) o volume final da solução preparada; (b) a provável concentração do analito na solução, a fim de gerar uma boa massa de precipitado ao final do processo; (c) a presença de interferentes advindos da composição da amostra; (d) a temperatura, esta tem que ser suficiente para solubilizar o analito sem que haja perdas ou conversão do mesmo e; (e) o pH, pois o analito tem que ser solúvel e precipitado tem que ser insolúvel no mesmo pH. Assim, imagine que quisemos precipitar o cálcio (Ca^{+2} , analito) com oxalato ($\text{C}_2\text{O}_4^{-2}$, precipitante) formando oxalato de cálcio (CaC_2O_4), sabe-se que o oxalato é insolúvel em pH básico e solúvel em pH ácido, dessa forma, para que fosse possível utilizar a análise gravimétrica, teríamos que ter uma solução com pH básico.

Precipitação: esta é a principal etapa de um método gravimétrico, pois é nela que realizaremos de fato, a precipitação. Dessa forma, nesse momento, estamos mais suscetíveis a erros e, além disso, essa costuma ser a etapa que mais demanda tempo e habilidade do analista.

Na gravimetria, o mais importante é formar um precipitado que contenha todo analito que estava em solução reagindo estequiométricamente com um agente precipitante e, além disso,

que esse precipitado seja facilmente filtrado e com pouca ou nenhuma contaminação. Assim, partículas grandes são geralmente desejáveis, os precipitados desse tipo são geralmente mais puros que aqueles formados por partículas pequenas, porém, se houver apenas a formação de coloides (partículas muito pequenas de difícil filtragem), ainda é possível que estes sejam coagulados para formar partículas de tamanho maior.

Dessa forma, o processo de precipitação pode ainda ser dividido em três etapas: (1) supersaturação da solução, quando a solução é aquecida para que o precipitado formado fique solúvel; (2) processo de nucleação, quando um número mínimo de átomos, íons ou moléculas se juntam para formar um sólido estável e; (3) crescimento dos cristais, quando os núcleos se unem para aumentar o tamanho da partícula formada.

Assim, para a formação adequada de um precipitado, com um alto grau de pureza e com cristais de um tamanho adequado a filtragem, algumas condições são necessárias, entre elas: (a) a solução deverá ser aquecida, para que o precipitado só se forme após a adição de todo agente precipitante; (b) o precipitante deve ser adicionado lentamente e sob agitação constante, no intuito de manter a solução homogênea e propiciar um ambiente adequado para o crescimento de cristais (precipitação em solução homogênea); (c) o precipitado deve ser formado em soluções diluídas; (d) se possível, o precipitante deverá ser formado em solução (precipitação *in situ*); (e) ao final, deverá haver excesso do precipitante para confirmar que a precipitação foi quantitativa e; (f) o processo deverá ser finalizado em temperatura ambiente.

Mas, além das condições de precipitação, temos que pensar na escolha do agente precipitante. Recomenda-se que o precipitante reaja estequiométricamente, especificamente e seletivamente com o analito, e que o precipitado formado tenha composição química conhecida e seja de fácil secagem. Um exemplo de agente precipitante com todas essas características é a dimetilgioxima, que reage com níquel de modo específico, seletivo e estequiométrico e, além disso, apresenta um precipitado de fácil secagem e de composição química conhecida, como apresentado na reação:

$$\text{Ni}^{+2}_{(aq)} + 2 \text{HC}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_{2(aq)} \rightarrow \text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2)_{2(s)} + 2\text{H}^+_{(aq)}$$

Assim, na Tabela 3.3, são apresentados alguns analitos que podem ser determinados

a partir de gravimetria, seus agentes precipitantes ideais e o produto e/ou precipitado formado.

Tabela 3.3 | Exemplos de métodos comuns de análise gravimétrica

Analito	Agente Precipitante	Precipitado/Produto pesado a
Alumínio (Al^{+3})	8-hidroxiquinolina ($\text{HC}_9\text{H}_6\text{ON}$)	$\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3$
Bário (Ba^{+2})	Sulfato (SO_4^{-2})	BaSO_4
Cálcio (Ca^{+2})	Ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$)	$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaCO}_3$ ou CaO
Cobalto ($\text{Co}^{+2} \rightarrow \text{Co}^{+3}$) ^b	1-nitroso-2-naftol ($\text{HC}_{10}\text{H}_6\text{O}_2\text{N}$)	$\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_2\text{N})_3 \rightarrow \text{CoSO}_4$
Cobre ($\text{Cu}^{+2} \rightarrow \text{Cu}^+$) ^c	Tiocianato (SCN^-)	CuSCN
Ferro (Fe^{+3})	Hidróxido (OH^-)	$\text{Fe}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$
Chumbo (Pb^{+2})	Sulfato (SO_4^{-2})	PbSO_4
Níquel (Ni^{+2})	Dimetilgioxima ($\text{HC}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2$)	$\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2)_2$
Prata (Ag^+)	Cloreto (Cl^-)	AgCl
Estanho (Sn^{+4})	Cupferron ($\text{NH}_4\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2$)	$\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2)_4 \rightarrow \text{SnO}_2$
Brometo (Br^-)	Prata (Ag^+)	AgBr
Cloreto (Cl^-)	Prata (Ag^+)	AgCl
Iodeto (I^-)	Prata (Ag^+)	Agl
Fosfato (PO_4^{-3})	Magnésio (Mg^{+2}) em $\text{NH}_3_{(aq)}$	$\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg}_2(\text{P}_2\text{O}_7)$
Sulfato (SO_4^{-2})	Bário (Ba^{+2})	BaSO_4
Tiocianato (SCN^-)	Cobre (Cu^+)	CuSCN

Legenda: ^a Nos métodos em que a forma precipitada e a forma final diferem, a forma final é obtida por calcinação ou ignição da forma precipitada; ^b A precipitação de íons de cobalto pelo método proposto funciona melhor com a forma mais oxidada do cobalto; ^c A precipitação de íons de cobre pelo método proposto funciona melhor com a forma mais reduzida do cobre.

Fonte: Hage e Carr (2012, p.269).

Porém, mesmo tomando todos esses cuidados, alguns erros podem ocorrer no momento da precipitação, o erro mais comum dessa etapa são os processos de co-precipitação, entre eles: (1) adsorção, quando ficam aderidas impurezas ou contaminantes no cristal do precipitado superficialmente; (2) formação de cristal

misto, quando mais do que um precipitado é gerado e; (3) oclusão, ocorre quando uma impureza ou contaminante fica presa no meio do cristal formado, sendo este o erro mais difícil de ser revertido e se dá quando há um crescimento rápido do cristal.



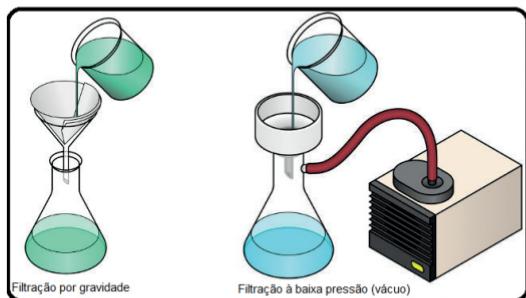
Pesquise mais

O processo de precipitação é uma das etapas mais importantes de uma análise gravimétrica. No vídeo disponível em <<https://www.youtube.com/watch?v=QQ9LGRA90Ns>>, você poderá visualizar um processo de precipitação de níquel (Ni^{+2}) com o ligante dimetilgioxima ($\text{HC}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2$) formando um precipitado vermelho $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2)_2$. Acesso em 25 nov. 2017.

Digestão do precipitado: a digestão do precipitado, ou como também pode ser denominada de Amadurecimento ou Reprecipitação de Ostwald, é um processo no qual o precipitado é aquecido próximo ao ponto de ebulação da solução, por uma hora ou mais na própria solução em que foi formado (a solução mãe), deixando o precipitado em repouso em contato com a solução de origem. Essa etapa é importante para aumentar a pureza dos cristais, além de aumentar o tamanho dos cristais, facilitando o processo de filtração. A etapa de resfriamento que ocorrerá na sequência, deve ser feita gradativamente e lentamente para a manutenção das qualidades do cristal formado.

Filtração: Após a formação de um precipitado, é necessário separar suas fases líquidas e sólidas. Assim, esse processo poderá ser executado de diversas maneiras, o mais comum, é utilizarmos um filtro de papel e efetuarmos uma filtração por gravidade, do mesmo modo que você filtra seu café todo dia pela manhã, ou então, para aumentar a velocidade do processo, podemos utilizar uma filtração à baixa pressão (vácuo), para isso é necessário o emprego de um kitasato e uma bomba de vácuo, como apresentado na Figura 3.4.

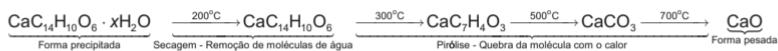
Figura 3.4 | Comparação entre uma filtração por gravidade e uma filtração à baixa pressão (vácuo)



Fonte: <<http://manualdaquimica.uol.com.br/quimica-geral/filtracao.htm>>. Acesso em 27 nov. 2017.

Lavagem: para evitar que qualquer contaminante fique aderido no cristal filtrado, logo após o processo de filtração, faz-se a lavagem do precipitado. Para isso, utiliza-se uma solução diluída de um eletrólito forte, como por exemplo, ácido nítrico (HNO_3) para auxiliar na remoção de impurezas na superfície dos cristais, ajudando a minimizar o erro por adsorção. Após a lavagem do precipitado com eletrólito forte, recomenda-se ainda a lavagem do precipitado com água.

Secagem: na sequência da filtração, o precipitado deverá ser aquecido em estufa ou mufla, até que sua massa seja constante. Essa etapa é importante, pois é nela que será removido o solvente e qualquer espécie volátil arrastada com o precipitado. Além disso, alguns precipitados específicos passam pelo processo de calcinação ou pirolise no intuito de decompor o sólido precipitado e para formar um novo composto de composição conhecida, sendo esse composto que será pesado ao final da análise gravimétrica. As temperaturas adequadas tanto para a secagem, quanto para a pirolise estão relacionadas com o precipitado formado. Assim, um exemplo de precipitado que passa tanto pelo processo de secagem, quanto de pirolise é o óxido de cálcio (CaO , forma pesada), que advém da determinação de cálcio (Ca^{+2}) com o agente precipitante ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$), formando o precipitado $\text{CaC}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, que pode ser decomposto de acordo com o processo:



Depois que o precipitado é seco, este deverá ser armazenado em um dessecador, para que o sólido seja resfriado à temperatura ambiente.

ambiente. Um dessecador é utilizado para armazenar amostras em local seco e evitar que o sólido absorva umidade do ambiente em sua estrutura purificada e seca.

Pesagem: com o precipitado já seco e em temperatura ambiente, efetua-se sua pesagem do mesmo em balança analítica, registrando-se sua massa para utilizá-la em contas subsequentes.

Cálculos: a partir dos valores de massa obtidos experimentalmente, é possível calcular a concentração do analito presente na amostra inicial. Para isso, serão levados em conta a massa ou volume da amostra original utilizado no processo de precipitação, a massa do precipitado ou do produto de composição química conhecida obtido após a secagem e/ou calcinação e também a massa molecular tanto do produto, quanto do analito. Assim, para que fique mais claro como podemos realizar as contas de uma análise gravimétrica, temos o exemplo a seguir.



Exemplificando

Imagine que tenhamos que determinar a quantidade de cálcio (Ca^{+2} , MA. 40,08 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) presente em uma amostra de suco de maçã de caixinha. Assim, sua amostra é 500,0 mL de suco de maçã, pensando que você tenha decidido determinar essa concentração de cálcio empregando-se gravimetria, utilizando, para isso, o agente precipitante ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$), formando-se após a secagem e calcinação o óxido de cálcio (CaO , forma pesada, MM. 56,08 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) e sabendo-se que a massa do papel de filtro determinado incialmente foi 4,3587g e na presença do precipitado 4,6073 g. Qual será a concentração de cálcio presente no suco de maçã na unidade de gramas por mL de suco. Vamos resolver esse problema?

Começamos descobrindo qual a massa do precipitado, para isso calculamos a diferença entre a massa do papel de filtro sem o precipitado e na presença do mesmo, como mostrado a seguir:

$$\text{Massa do precipitado} = 4,6073 \text{ g} - 4,3587 \text{ g} = 0,2486 \text{ g de CaO}.$$

Na sequência, determinamos o número de mols de cálcio presente no precipitado da seguinte maneira:

$$0,2486 \text{ g CaO} \times \frac{1 \text{ mol CaO}}{56,08 \text{ g CaO}} \times \frac{1 \text{ mol Ca}}{1 \text{ mol CaO}} = 4,433 \times 10^{-3} \text{ mol de Ca}$$

Com o número de mols de cálcio determinados, conseguimos determinar a concentração de cálcio presente na amostra de suco de

maçã do seguinte modo:

$$[\text{Ca}^{+2}] = \frac{4,433 \times 10^{-3} \text{ mol de Ca} \times \frac{40,08 \text{ g Ca}}{1 \text{ mol Ca}}}{500,0 \text{ mL de suco}} = 3,553 \times 10^{-4} \frac{\text{g de Ca}}{\text{mL suco}}.$$

Dessa forma, após efetuarmos os cálculos e determinarmos a concentração do analito na amostra original, podemos dizer que terminamos o longo e trabalhoso processo de uma análise gravimétrica. Assim, vale ressaltar que, apesar do grande cuidado, tempo e trabalho dispendidos com esse método clássico, estes são diretamente convertidos, ou diretamente proporcionais aos bons resultados obtidos, podendo-se dizer que esse método é muito preciso e exato, até mais do que os métodos volumétricos estudados. Além disso, esse é um método simples e econômico quando nos referimos as vidrarias empregadas, pois são vidrarias de baixo custo e facilmente adquiríveis, além de serem encontradas na grande maioria dos laboratórios de análise.



Assimile

As etapas de uma análise gravimetria são: (1) preparo da amostra; (2) precipitação; (3) digestão do precipitado; (4) filtração; (5) lavagem do filtrado; (6) secagem ou pirólise (aquecimento intenso); (7) pesagem; (8) cálculos.

Sem medo de errar

Você vem trabalhando como químico em uma joalheria e sua tarefa é propor e executar um método simples, específico e seletivo para determinar a quantidade de níquel (Ni), presente nas ligas sólidas utilizadas na produção de semijoias.

Como você estudou, nesta seção, um dos métodos mais simples, econômicos, seletivos e precisos para a determinação de níquel (Ni^{+2}) em qualquer tipo de amostra é a análise gravimétrica. Para isso, algumas etapas devem ser seguidas para que você obtenha sucesso em sua gravimetria, são elas:

1) Preparo da amostra: o ideal para uma análise gravimétrica é que o analito esteja presente dissolvido em uma solução. Como a sua amostra é uma liga metálica (sólida), seria necessário dissolver a mesma na presença de ácido concentrados e aquecimento, para então obter uma solução líquida da liga com o analito dissolvido na mesma.

2) Precipitação: você poderia selecionar como agente precipitante do níquel (Ni^{+2}) a dimetilgioxima ($\text{HC}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2$), que reage com o analito de modo específico, seletivo e estequiométrico e, além disso, apresenta um precipitado de fácil secagem e de composição química conhecida de dimetilgioximato de níquel ($\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2)_2$), como mostrado na reação:
$$\text{Ni}^{+2}_{(aq)} + 2 \text{HC}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2_{(aq)} \rightarrow \text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2)_{2(s)} + 2\text{H}^+_{(aq)}$$
. Você também poderia mencionar as condições ideais de precipitação, entre elas, o excesso de precipitante (dimetilgioxima), sua adição lenta, sob aquecimento, agitação e em solução homogênea, garantindo um bom crescimento do cristal e, além disso, reduzindo as impurezas ou erros no processo de precipitação.

3) Digestão do precipitado: após a formação do precipitado, deve-se deixar-lo em aquecimento por uma hora na presença da água mãe para melhorar a qualidade dos cristais precipitados.

4) Filtração: nesta parte, o importante é selecionar o método de filtração, assim, se a opção for utilizar papel de filtro, a massa do mesmo deverá ser determinada antes da filtração do precipitado.

5) Lavagem do filtrado: neste momento, lava-se o precipitado com eletrólito forte, que pode ser, por exemplo, uma solução diluída de ácido nítrico e, na sequência, água destilada.

6) Secagem: para esse precipitado específico não há necessidade da etapa de pirólise, apenas uma secagem à aproximadamente 110°C para a remoção das moléculas de água adsorvidas no cristal e, em seguida, você deverá acondicionar o precipitado em um dessecador para atingir temperatura ambiente e não absorver umidade da atmosfera.

7) Pesagem: neste momento, determina-se a massa do sólido precipitado com auxílio de uma balança analítica, digamos que a massa determinada em balança, já descontando a massa do papel de filtro foi de: (a) 0,4378 g para a liga do fornecedor A e (b) 0,3567 g para a liga do fornecedor B, ambas com o mesmo preço de aquisição.

8) Cálculos: nesta etapa, calcula-se qual a quantidade de níquel presente em cada uma das ligas em porcentagem em massa. Para efetuar esses cálculos, precisaríamos saber previamente a massa original das ligas, que seriam hipoteticamente de: (a) 0,7840 g para o fornecedor A e; (b) 0,7000 g para o fornecedor B. Além disso, as massas moleculares do níquel (MA. 58,69 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) e do precipitado de dimetilgioximato de níquel (Ni(HDMG)_2 , MM. 288,95 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) e poderíamos realizar as seguintes contas:

(a) Fornecedor A:

$$0,4378 \text{ g DMG} \times \frac{1 \text{ mol DMG}}{288,95 \text{ g DMG}} \times \frac{1 \text{ mol Ni}}{1 \text{ mol DMG}} = 1,515 \times 10^{-3} \text{ mol de Ni}$$

$$[\text{Ni}^{+2}] = \frac{1,515 \times 10^{-3} \text{ mol de Ni} \times \frac{58,69 \text{ g Ni}}{1 \text{ mol Ni}}}{0,7840 \text{ g da liga do fornecedor A}} \times 100\% = 11,3\% \text{ de Ni na liga do fornecedor A}$$

b) Fornecedor B:

$$0,3567 \text{ g DMG} \times \frac{1 \text{ mol DMG}}{288,95 \text{ g DMG}} \times \frac{1 \text{ mol Ni}}{1 \text{ mol DMG}} = 1,234 \times 10^{-3} \text{ mol de Ni}$$

$$[\text{Ni}^{+2}] = \frac{1,234 \times 10^{-3} \text{ mol de Ni} \times \frac{58,69 \text{ g Ni}}{1 \text{ mol Ni}}}{0,7000 \text{ g da liga do fornecedor B}} \times 100\% = 10,3\% \text{ de Ni da liga do fornecedor B}$$

E assim, a partir dessa análise, seria possível indicar a compra da liga do fornecedor A, que tem uma maior quantidade de níquel na liga por um mesmo valor que o fornecedor B.

Avançando na prática

Determinação da quantidade de nanopartículas de prata no desodorante

Descrição da situação-problema

Alguns desodorantes disponíveis no mercado contêm nanopartículas de prata que podem reduzir a ação e proliferação bacteriana, responsáveis pelo mau odor das axilas. Assim, uma das empresas fabricantes do produto faz um rigoroso controle de qualidade em sua linha produtiva, para isso, ela conta com técnicas analíticas instrumentais modernas. Porém, devido a um problema elétrico, todos os instrumentos de análises foram comprometidos e a empresa precisa urgente liberar um lote produzido, mas não o fará sem um controle analítico. Assim, você, como químico responsável

pelo setor, compromete-se em propor uma nova metodologia, tão precisa e exata quanto as técnicas instrumentais para a análise de prata nos desodorantes, empregando gravimetria. Sabendo que o desodorante em questão é um líquido incolor e que se pretende determinar a quantidade de prata presente no mesmo por meio de análise gravimétrica, qual o procedimento que você indicaria para essa determinação?

Resolução da situação-problema

Você poderia fazer um paralelo entre as etapas de um gravimetria e a análise específica que a empresa necessita. Assim, você teria algo parecido com a descrição que segue.

1) Preparo da amostra: como o desodorante está na forma de um líquido transparente não necessitaria nenhum tipo de preparo, pois a exigência é que o analito esteja solúvel em solução.

2) Precipitação: você poderia selecionar como agente precipitante da prata (Ag^+) o cloreto (Cl^-), gerando o precipitado de cloreto de prata pouco solúvel (AgCl), como mostrado na reação:
 $\text{Ag}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})} \rightarrow \text{AgCl}_{(\text{s})}$. Além disso, você poderia falar que o ideal é que haja a adição de excesso de cloreto e que esta adição seja lenta, sob aquecimento, agitação e em solução homogênea, para garantir a formação de um precipitado de melhor qualidade (maior tamanho e menor número de impurezas absorvidas ou adsorvidas no cristal).

3) Digestão do precipitado: após a formação do precipitado, deve-se deixar ele em aquecimento por uma hora na presença da água mãe, para melhorar ainda mais a qualidade dos cristais.

4) Filtração: neste momento, escolhe-se o método de filtração, se a opção for uma filtração utilizando-se papel de filtro ou qualquer outro aparato que tenha massa, a massa do mesmo deverá ser determinada antes da filtração do precipitado.

5) Lavagem do filtrado: neste momento, lava-se o precipitado com eletrólito forte e na sequência água destilada.

6) Secagem: para esse precipitado não é necessária a etapa de pirólise, apenas uma secagem à aproximadamente 110°C para a remoção das moléculas de água adsorvidas no cristal e coloca-se o precipitado em um dessecador para atingir temperatura ambiente.

7) Pesagem: neste momento, determina-se a massa do sólido precipitado com auxílio de uma balança analítica.

8) Cálculos: calcula-se a diferença entre a massa do papel de filtro sem o sólido e na presença do mesmo e são realizadas contas com base nas massas moleculares da prata e do cloreto de prata para determinar a sua concentração molar no desodorante.

Faça valer a pena

1. A análise gravimétrica é um método analítico clássico no qual, a partir da massa de um precipitado, é possível determinar a concentração de um analito. Esse método ainda é muito empregado em diversos laboratórios de análise devido a sua simplicidade, seletividade, precisão e exatidão. Porém, embora essa técnica seja simples e de fácil execução na teoria, a obtenção de resultados precisos e exatos requer grande atenção e cuidado aos detalhes no momento da prática.

O texto acima menciona que para gerar bons resultados em gravimetria temos que ter grande atenção no momento da prática. Sabendo-se que um método gravimétrico apresenta diversas etapas, selecione a alternativa que apresenta a etapa que requer maiores cuidados experimentais e que pode ser a maior fonte de erros nessa análise.

- a) Preparo da amostra.
 - b) Precipitação.
 - c) Lavagem e secagem dos cristais.
 - d) Determinação da Massa.
 - e) Cálculos.

2. Uma empresa produtora de alimentação infantil decidiu adicionar em seus alimentos alguns constituintes inorgânicos importantes para o crescimento e desenvolvimento das crianças, entre eles, o cálcio. Porém, para que seja possível calcular qual será a concentração de cálcio adicionada aos alimentos, a empresa precisa determinar antes quais são os teores de cálcio nos diversos alimentos produzidos, para isso, a companhia optou por utilizar a gravimetria.

Dos ligantes descritos abaixo, qual deles seria o mais adequado para a determinação de cálcio no alimento infantil através de análise gravimétrica?

- a) 8-hidroxiquinolina ($\text{HC}_9\text{H}_6\text{ON}$). d) Tiocianato (SCN^-).
b) Hidróxido (OH^-). e) Dimetilgioxima ($\text{HC}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2$).
c) Ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$).

3. Uma mineradora extrai diariamente um minério com altos teores de chumbo. Para determinar os teores de chumbo (Pb^{+2} , MA. 207,2 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) presentes nesse minério, a empresa realiza a cada dois dias uma análise gravimétrica, utilizando como agente precipitante o sulfato, determinado a massa do precipitado de sulfato de chumbo (PbSO_4 , MM. 303,26 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$). Na segunda-feira passada, a massa do precipitado foi de 2,8764 g, produzidos a partir de 10,0000 g do minério.

Determine a porcentagem em massa de chumbo presente no minério.

- a) 9,48%.
- b) 4,21%.
- c) 1,96%.
- d) 42,10%.
- e) 19,65%.

Seção 3.3

Formação de complexos e equilíbrios de complexação

Diálogo aberto

Por acaso, alguma tubulação de água da sua casa já precisou passar por algum reparo? Ou então ser totalmente trocada devido a problemas de incrustações? Você consegue imaginar o motivo disso acontecer com certa frequência? Isso ocorre, muitas vezes, devido à dureza da água. Sim, você não leu errado, a água pode ser classificada como dura ou mole e isso depende da quantidade de íons cálcio (Ca^{+2}) e magnésio (Mg^{+2}) presentes na mesma. Esses íons, quando presentes na água, têm uma grande tendência a se ligarem e formarem o que denominamos complexos, que podem precipitar e ficar impregnados nas tubulações e esses complexos serão o foco dessa seção.

Assim, para que seu aprendizado seja desafiador, você terá que resolver um último desafio. Você vem trabalhando como químico de uma famosa joalheria brasileira, no intuito de controlar a qualidade de matéria-prima adquirida pela mesma, pois essa joalheria tem o foco em produzir joias e semijoias com grande qualidade. Atualmente, um dos problemas percebidos pelo gerente da empresa foram as grandes variações nos preços de aquisição de algumas ligas sólidas importantes, como a liga de bronze, que é composta majoritariamente por cobre (Cu) e estanho (Sn). Com isso, um fornecedor ofereceu um preço ao gerente muito abaixo do que os demais concorrentes de mercado. Assim, com medo de essa não ser uma boa opção de compra, ele solicita que você faça uma análise da quantidade de cobre (Cu) presente na liga de bronze desse fornecedor.

Desta forma, sua tarefa na joalheira será atender a demanda do gerente, realizando um método analítico simples, econômico e seletivo, mas desta vez, o foco será na determinação de cobre presente nas ligas de bronze que a joalheria pretende adquirir. Mas uma vez você terá que responder algumas questões, como preparar

essas amostras sólidas? Qual método seria o mais seletivo para a determinação de cobre nas diversas amostras? Qual método seria simples e econômico suficiente para que fosse possível efetuar essas análises?

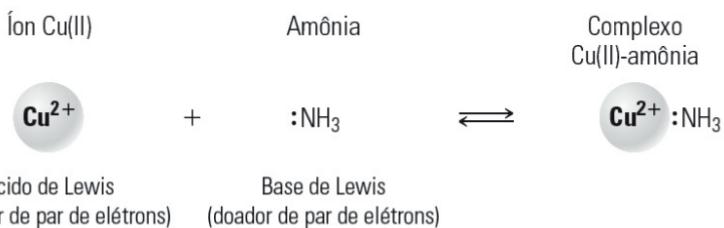
Dando prosseguimento a nossa jornada do saber e encerrando mais uma etapa dessa caminhada, nesta seção, você será apresentado ao maravilhoso mundo da formação de complexos e seus equilíbrios de complexação. Dessa forma, agora é o momento de entendermos o que é um complexo, como ele é formado, quais as condições adequadas a sua formação, quais os tipos de equilíbrios envolvidos nessa formação e como aplicar todos esses conhecimentos a um método analítico para a determinação de diversos metais. Vamos juntos?

Boa sorte na sua jornada!

Não pode faltar

Um complexo é uma molécula formada a partir de uma ligação química coordenada entre duas substâncias distintas, um metal em sua forma iônica e um ligante. Os íons metálicos são classificados com ácidos de Lewis, pois há espaço em seu orbital atômico para aceitar um ou mais pares de elétrons, esses metais podem ser os alcalinos, alcalinos terrosos e os metais de transição. Um ligante é classificado como uma base de Lewis, porque, em seu orbital atômico ou molecular, existe pelo menos um par de elétrons disponível para ser doado ao metal, exemplos desse ligantes seriam: a amônia, a água e os halogênios (F^- , Cl^- , Br^- e I^-). Dessa forma, a reação que dá origem a um complexo é uma reação do tipo ácido base (metal-ligante), como apresentado na Figura 3.5.

Figura 3.5 | Reação de formação de um complexo metal-ligante ($[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$) a partir de um ácido de Lewis (Cu^{+2} , metal) e uma base de Lewis (NH_3 , ligante)

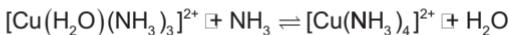
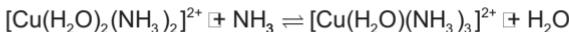
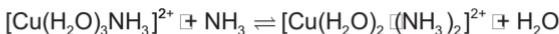
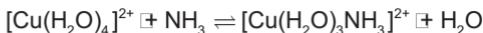


Fonte: Hage & Carr (2012, p. 207).



Vale lembrar que o cobre da Figura 3.5 estava solúvel em água e, esse solvente também apresenta um par de elétrons disponível. Dessa forma, a água pode agir como um ligante, formando um complexo com cobre ($[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$). Porém muitos autores não apresentam os complexos formados com água em suas equações química, por estes apresentarem uma baixa estabilidade quando comparados a outros ligantes, como, por exemplo, a amônia.

Assim, para que fique mais compreensível a reação de complexação vamos equacionar a reação da Figura 3.5 quimicamente. Começaremos nossa reação de complexação com uma pequena adição de amônia (NH_3) ao cobre (Cu^{2+}), e aumentaríamos até o ponto que amônia fosse adicionada em excesso, assim teríamos as seguintes reações sequenciais:



Como você equacionaria a mesma reação química sem a presença das moléculas de água? O produto obtido seria o mesmo?

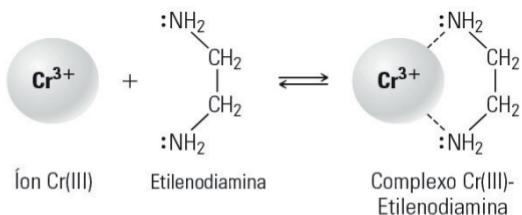
O número de ligações covalentes formadas entre os metais e os ligantes é denominado número de coordenação e, apresenta como valores típicos de 2, 4 e 6. Com isso, a reação entre amônia e cobre descrita apresenta o número de coordenação igual a 4. Além disso, as espécies formadas como resultado da coordenação pode ser: (1) Positivas ($[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$); (2) Negativas ($[\text{CuCl}_4]^{2-}$) ou; (3) Neutras ($[\text{Cu}(\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COO})_2]$).

Os ligantes discutidos até aqui apresentam apenas um par de elétrons disponíveis para a doação, com isso, são denominados ligantes monodentado. Na ideia que ele apresenta, apenas uma região ou sítio de coordenação ("um dente") para se ligar ao metal ("para morder o metal"). Mas, existem outros tipos de ligantes que

apresentam dois (bidentado) ou mais pares de elétrons (tri, tetra, penta, hexa - polidentados) disponíveis para doação a todos outros tipos de ligantes, que se denominam quelantes.

Assim, o complexo que se forma entre o íon metálico e o agente quelante (ligante doador de mais do que um par de elétrons) é conhecido como quelato. As moléculas formadas entre um metal e um quelante são mais estáveis e apresentam constantes de formação maiores do que os complexos formados com ligantes monodentados, o que denominamos efeito quelato. Um exemplo de quelante ou ligante bidentado é a etilenodiamina ($C_2H_4(NH_2)_2$), que pode se ligar a um metal por duas regiões, formando um quelato, como apresentado na Figura 3.6.

Figura 3.6 | Reação da etilenodiamina ($C_2H_4(NH_2)_2$) com cromo III (Cr^{+3}) formando um quelato



Fonte: Hage & Carr (2012, p. 215).

Os equilíbrios de complexação ocorrem em múltiplas etapas, que são regidas por constantes de formação (K_f), que no decorrer de cada uma das etapas vão se multiplicando. Dessa forma, para simplificar o produto das constantes de formação, adota-se a constante de formação global ou cumulativa (β). Assim, as diversas etapas de um equilíbrio de complexação e suas constantes de equilíbrio estão expostas a seguir:

$$M + L \rightleftharpoons ML \quad K_{f1} = \frac{[ML]}{[M] \cdot [L]} = \beta_1$$

$$M + 2L \rightleftharpoons ML_2 \quad K_{f1} \cdot K_{f2} = \frac{[ML_2]}{[M] \cdot [L]^2} = \beta_2$$

$$M + 3L \rightleftharpoons ML_3 \quad K_{f1} \cdot K_{f2} \cdot K_{f3} = \frac{[ML_3]}{[M] \cdot [L]^3} = \beta_3$$

$$\vdots \qquad \vdots \qquad \vdots$$

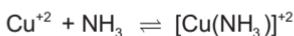
$$M + nL \rightleftharpoons ML_n \quad K_{f1} \cdot K_{f2} \dots K_{fn} = \frac{[ML_n]}{[M] \cdot [L]^n} = \beta_n$$

Essas constantes K_f e β são tabeladas de acordo com os pares metal-ligante e podem ser encontradas em apêndices de vários livros de química analítica ou handbooks de química em diferentes temperaturas.

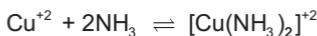


Exemplificando

Para que fique claro o emprego das constantes de formação (K_f) e da constante de formação global (β), veja como ficariam dispostas essas constantes para o exemplo da reação de cobre II (Cu^{+2}) com amônia (NH_3) à 25 °C.



$$K_{f1} = \frac{[[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{+2}]}{[\text{Cu}^{+2}] \cdot [\text{NH}_3]} = \beta_1 = 4,04$$



$$K_{f1} \cdot K_{f2} = \frac{[[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{+2}]}{[\text{Cu}^{+2}] \cdot [\text{NH}_3]^2} = \beta_2 = 13,86$$



$$K_{f1} \cdot K_{f2} \cdot K_{f3} = \frac{[[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{+2}]}{[\text{Cu}^{+2}] \cdot [\text{NH}_3]^3} = \beta_3 = 38,80$$

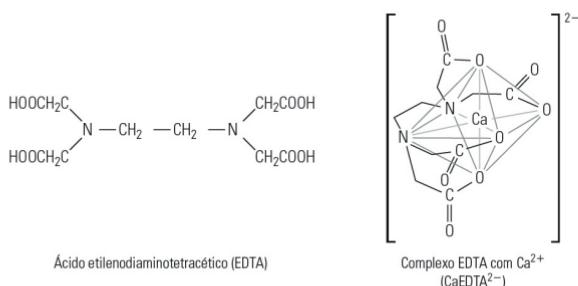


$$K_{f1} \cdot K_{f2} \cdot K_{f3} \cdot K_{f4} = \frac{[[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{+2}]}{[\text{Cu}^{+2}] \cdot [\text{NH}_3]^4} = \beta_4 = 57,42$$

(Skoog, Apêndice 4 (A10), 2015).

Assim, como você pode perceber no exemplo, quando os ligantes não reagem com os metais na proporção 1:1, os cálculos envolvidos no sistema podem ficar complicadas. Com isso, a situação ideal para uma análise química é utilizar um agente quelante com alta constante de formação (mais estável) e que reaja com o metal na proporção 1:1 (simplificando os cálculos). Encontramos essas condições especiais na molécula apresentada na Figura 3.7, o ligante EDTA ou ácido etilenodiaminotetracético (ligante hexadentado – coordena-se ao metal pela doação de seis pares de elétrons).

Figura 3.7 | Molécula do EDTA (hexadentado) e o complexo formado entre cálcio (Ca^{2+}) e EDTA



Fonte: Hage & Carr (2012, p. 216).

Além disso, o EDTA (H_6Y^4-) é um ácido que não se encontra dissociado em pHs baixos, porém a partir de pH 10 tem um alto grau de dissociação formando a espécie Y^4- , ficando mais disponível para ligar-se aos metais de interesse. Dessa forma, o pH do meio reacional poderá interferir na formação dos complexos que têm EDTA como ligante. Para fazermos a consideração da condição de pH do meio, temos que calcular a constante de formação condicional (K_f'), que nada mais é do que a constante de formação multiplicada pela fração de dissociação do EDTA ($K_f \cdot \alpha_{\text{Y}^4-}$), como na reação: $\text{M}^{n+} + \text{Y}^4- \rightleftharpoons \text{MY}^{n-4}$ $K_f = \frac{[\text{MY}^{n-4}]}{[\text{M}^{n+}] \cdot [\text{Y}^4-]} \Rightarrow K_f' = K_f \cdot \alpha_{\text{Y}^4-} = \frac{[\text{MY}^{n-4}]}{[\text{M}^{n+}] \cdot [\text{Y}^4-]}$. Os valores de fração de dissociação do EDTA (α_{Y^4-}) são tabelados nos diferentes pHs existentes e podem ser encontradas em apêndices de vários livros de química analítica.



Exemplificando

Sabendo-se que a constante de formação do complexo Ferro III com EDTA (FeY^-) é $1,3 \times 10^{25}$. Calcule a concentração de Fe^{3+} livre em solução que contém 0,100 mol·L⁻¹ do complexo FeY^- em pH = 8,0 ($\alpha_{\text{Y}^4-} = 5,6 \times 10^{-3}$).

Primeiro, escrevemos a reação: $\text{Fe}^{3+} + \text{Y}^4- \rightleftharpoons \text{FeY}^-$ $K_f' = \frac{[\text{FeY}^-]}{[\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{Y}^4-]}$

Em seguida, calculamos a constante de formação condicional: $K_f' = K_f \cdot \alpha_{\text{Y}^4-} = 1,3 \times 10^{25} \cdot 5,6 \times 10^{-3} = 7,3 \times 10^{22}$. E, por fim, calculamos a concentração de Fe^{3+} livre em solução:

$$K_f = \frac{[\text{FeY}^-]}{[\text{Fe}^{+3}] \cdot [\text{Y}^{4-}]} \Rightarrow 7,3 \times 10^{22} = \frac{0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{\underbrace{[\text{Fe}^{+3}] \cdot [\text{Y}^{4-}]}_{\chi^2}} \Rightarrow \chi^2 = \frac{0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{7,3 \times 10^{22}}$$

$$\Rightarrow \chi = 1,2 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = [\text{Fe}^{+3}]$$

A formação de complexos é empregada em química, especialmente analítica, de diversas formas, entre elas podemos citar: (1) na determinação espectrofotométrica de um analito, pois a grande maioria dos complexos formados são coloridos; (2) para mascarar um íon, que seria interferente em uma análise, utilizando complexação; (3) para utilizar complexação no auxílio do processo de separação cromatográfica e/ou por eletroforese e; (4) na determinação volumétrica de um analito.



(1) Complexo: a molécula formada a partir de uma ligação coordenada (compartilhamento de pares de elétrons) entre um íon metálico e um ligante; (2) metal: receptor de pares de elétrons (ácido de Lewis); (3) ligante: doador de pares de elétrons (base de Lewis), que pode doar um par de elétrons (monodentado) ou mais pares de elétrons (quelante); (4) quelato: complexo formado entre um metal e um quelante e; (5) efeito quelato: aumento da estabilidade e da constante de formação dos complexos formados entre metais e quelantes.

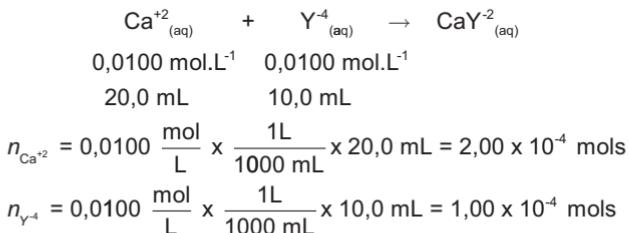
Volumetria de complexação

A volumetria de complexação ou titulação complexométrica é muito semelhante às titulações de precipitação e de ácido base, pois também utiliza medidas de volumes de titulante para determinar a concentração do analito em uma amostra. Porém, a titulação complexométrica envolve a formação de complexo (que pode ou não gerar um precipitado) e temos, geralmente, como analito, um cátion metálico, que durante o processo de titulação se encontra no erlenmeyer. Já como ligante/complexante, temos o EDTA padronizado, que, normalmente, é adicionado à bureta, na titulação.

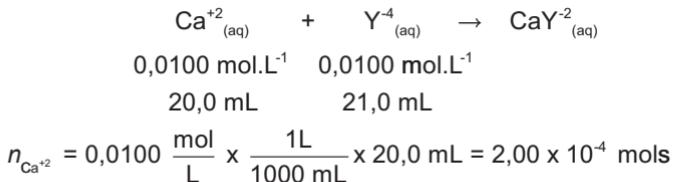
A curva de titulação complexométrica também pode ser dividida em quatro regiões. Para que fique claro como devem ser feitos os cálculos em cada uma dessas regiões utilizaremos o exemplo:
 Titulante: EDTA 0,0100 mol.L⁻¹ × Titulado: 20,0 mL de cálcio (Ca^{+2}) 0,0100 mol.L⁻¹ em pH = 10,0.

Antes da adição do titulante – consideram-se apenas os 20,0 mL de Ca^{+2} 0,0100 mol.L⁻¹ e calcula-se o pCa, do mesmo modo que calculamos pH: $\text{pCa} = -\log [\text{Ca}^{+2}]$. Assim temos: $[\text{Ca}^{+2}] = 0,0100 \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow \text{pCa}^{+2} = -\log 0,0100 \text{ mol.L}^{-1} = 2,00$.

Antes do ponto de equivalência – adição de 10,0 mL de EDTA 0,0100 mol.L⁻¹. Temos o início da reação de complexação, mas ainda temos um excesso de cálcio no meio reacional, que deverá ser considerada para o cálculo de pCa, como apresentado a seguir.



No ponto de equivalência – adição de 20,0 mL de EDTA 0,0100 mol.L⁻¹. Agora, temos o mesmo número de mols de titulante e titulado. Assim, o pCa dessa etapa será calculado apenas pela dissociação do complexo cálcio com EDTA (CaY^{+2}), como apresentado a seguir:



Como a reação de cálcio com o EDTA ocorre na proporção 1:1, e a constante de formação do complexo é $1,00 \times 10^{10,69}$, podemos calcular a constante de formação condicional e também a concentração do cálcio (analito), como segue:

$$n_{\text{Ca}^{+2}} = n_{\text{Y}^{-4}} = 2,00 \times 10^{-4} \text{ mols}$$

$$\text{CaY}^{2-}_{(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{Ca}^{+2}_{(\text{aq})} + \text{Y}^{-4}_{(\text{aq})} \quad (K_f = 1,00 \times 10^{10,69} \text{ e } \alpha_{\text{Y}^{-4}(\text{pH}=10,0)} = 0,36)$$

$$\Rightarrow \text{pH} = 10,00 \Rightarrow K_f = K_f \cdot \alpha_{\text{Y}^{-4}} = 1,00 \times 10^{10,69} \cdot 0,36 = 1,76 \times 10^{10}$$

$$\Rightarrow [\text{CaY}^{2-}] = \frac{2,00 \times 10^{-4} \text{ mols}}{40 \text{ mL}_{(\text{volume total})}} \times \frac{1000 \text{ mL}}{1\text{L}} = 5,00 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$K_f = \frac{[\text{CaY}^{2-}]}{[\text{Ca}^{+2}] \cdot [\text{Y}^{-4}]} \Rightarrow 1,76 \times 10^{10} = \frac{5,00 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}}{\chi^2}$$

$$\Rightarrow \chi = \sqrt{\frac{5,00 \times 10^{-3}}{1,76 \times 10^{10}}} \Rightarrow \chi = 5,32 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1} = [\text{Ca}^{+2}]$$

$$\text{pCa} = -\log 5,32 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1} = 6,27$$

Depois do ponto de equivalência – adição de 21,0 mL de EDTA 0,0100 mol.L⁻¹. Nesse ponto, temos um excesso de EDTA no meio reacional, que deverá ser considerado no equilíbrio químico, para que seja possível calcular a concentração de cálcio livre (Ca^{+2}), para na sequência calcularmos pCa, como apresentado a seguir:

$$\begin{array}{ccc} \text{Ca}^{+2}_{(\text{aq})} & + & \text{Y}^{-4}_{(\text{aq})} \rightarrow \text{CaY}^{2-}_{(\text{aq})} \\ 0,0100 \text{ mol.L}^{-1} & & 0,0100 \text{ mol.L}^{-1} \\ 20,0 \text{ mL} & & 21,0 \text{ mL} \end{array}$$

$$n_{\text{Ca}^{+2}} = 0,0100 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times \frac{1\text{L}}{1000 \text{ mL}} \times 20,0 \text{ mL} = 2,00 \times 10^{-4} \text{ mols}$$

$$n_{\text{Y}^{-4}} = 0,0100 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times \frac{1\text{L}}{1000 \text{ mL}} \times 21,0 \text{ mL} = 2,10 \times 10^{-4} \text{ mols}$$

$$n_{\text{Y}^{-4}} - n_{\text{Ca}^{+2}} = n_{\text{Y}^{-4} \text{ excesso}} \Rightarrow 2,00 \times 10^{-4} \text{ mols} - 2,10 \times 10^{-4} \text{ mols} = 1,00 \times 10^{-5} \text{ mols}$$

$$\Rightarrow [\text{CaY}^{2-}] = \frac{2,00 \times 10^{-4} \text{ mols}}{41 \text{ mL}_{(\text{volume total})}} \times \frac{1000 \text{ mL}}{1\text{L}} = 4,88 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\Rightarrow [\text{Y}^{-4}] = \frac{1,00 \times 10^{-5} \text{ mols}}{41,0 \text{ mL}_{(\text{volume total})}} \times \frac{1000 \text{ mL}}{1\text{L}} = 2,44 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

Assim, com base na constante de formação condicional, teremos:

$$\text{CaY}^{2-}_{(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{Ca}^{+2}_{(\text{aq})} + \text{Y}^{-4}_{(\text{aq})} \quad K_f = 1,76 \times 10^{10}$$

$$4,88 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \quad \chi \quad 2,44 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

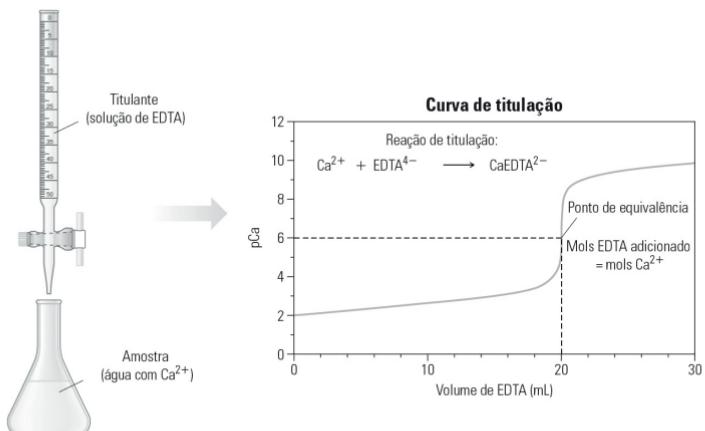
$$K_f = \frac{[\text{CaY}^{2-}]}{[\text{Ca}^{+2}] \cdot [\text{Y}^{-4}]} \Rightarrow 1,76 \times 10^{10} = \frac{4,88 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}}{\chi \cdot 2,44 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}}$$

$$\chi = \frac{4,88 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}}{1,76 \times 10^{10} \cdot 2,44 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}} \Rightarrow \chi = 1,13 \times 10^{-9} = [\text{Ca}^{+2}]$$

$$\text{pCa} = -\log 1,13 \times 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1} = 8,95$$

Assim, a curva de uma titulação de complexação também será muito parecida com uma curva de precipitação. No eixo y temos $pM = -\log [M]$ (como $pCa = -\log [Ca^{2+}]$). Um exemplo desse tipo de curva de titulação pode ser observado na figura a seguir:

Figura 3.8 | Curva de titulação de complexação esperada para 20,00 mL de Ca^{2+} 0,01000 mol.L⁻¹ com EDTA 0,01000 mol.L⁻¹



Fonte: Hage & Carr (2012, p. 320).



Pesquise mais

Para você entender melhor o equilíbrio de complexação utilizando EDTA e suas aplicações em volumetrias, assista ao vídeo disponível em: <<https://www.youtube.com/watch?v=vjUlezNxMw4>>. Acesso em: 9 dez. 2017.

Existem vários tipos de titulações que empregam EDTA como complexante, entre os principais casos dessas titulações temos:

(1) Direta: o titulante é uma solução padrão de EDTA, devidamente tamponada, e o titulado é o analito (metal), é feita na presença de tampão (mantém o pH estável) e de indicador metalocrômico (muda de cor quando livre e/ou complexado). Pode também ser empregado algum agente complexante auxiliar (para mascarar interferentes e/ou evitar hidrólises), como a adição de tartarato na determinação de chumbo (Pb^{2+}) com EDTA, para evitar a precipitação de $Pb(OH)_2$.

(2) Reversa ou de retorno: nessa titulação, adiciona-se um excesso padronizado e conhecido de uma solução de EDTA ao analito e, esse excesso é titulado com uma solução padrão de um segundo íon metálico. Esse tipo de titulação pode ser empregada quando: (1) o analito precipita na ausência de EDTA; (2) quando a reação de complexação é lenta ou; (3) quando o analito bloqueia o indicador pela alta estabilidade. Um exemplo desse tipo de titulação seria a determinação de cromo (III) (Cr^{+3}) que é complexado à EDTA em excesso e, esse excesso é então titulado, em uma titulação de retorno, com uma solução padrão de magnésio (Mg^{+2}).

(3) Deslocamento: é utilizada quando a titulação não tem um indicador adequado. Assim, adiciona-se um excesso de, por exemplo, complexo de magnésio com EDTA (MgY^2-) e o excesso de magnésio (Mg^{+2}) é titulado do seguinte modo: $\text{M}^{+n} + \underbrace{\text{MgY}^2-}_{\text{Excesso}} \rightarrow \text{MY}^{n-4} + \underbrace{\text{Mg}^{+2}}_{\text{Titulado com EDTA}}$.

Sem medo de errar

Desta vez, você, como químico de uma famosa joalheria, terá que avaliar uma liga de bronze (sólida). Seu objetivo é determinar a quantidade de cobre (Cu) presente na composição da liga, para avaliar a qualidade do material de um possível fornecedor, que tem um preço abaixo dos demais concorrentes de mercado. Assim, você terá que realizar um método analítico simples, econômico e seletivo para a determinação de cobre presente nas ligas de bronze que a joalheria pretende adquirir.

Não existe apenas um caminho a ser seguido para que você resolva o seu desafio. Porém, como estudado no material, foi possível perceber que o cobre, assim como os demais metais, tem uma tendência em formar complexos estáveis, que podem ser determinados quantitativamente por meio de uma titulação, então trabalharemos com essa ideia.

Assim, o primeiro passo será preparar a amostra, visto que a mesma se encontra em um liga sólida. Para isso, você poderá adotar várias estratégias, como por exemplo, utilizar um procedimento de digestão ácida. Se essa estratégia for adotada, você terá que pesar uma determinada massa da liga e adicionar sobre essa massa um ácido forte concentrado (como ácido nítrico, ácido clorídrico ou

ácido sulfúrico) e levar a mistura ao aquecedor, para que o material solubilize com maior facilidade.

Com a amostra preparada, você terá que pensar na escolha do método simples e seletivo para determinar o teor de cobre (Cu^{+2}) presente na liga de bronze. Assim como estudado, você poderá empregar uma volumetria de precipitação. Para isso, você terá que escolher um ligante adequado a determinação de cobre, por exemplo a amônia ou o EDTA. Porém, vale lembrar que a amônia é um ligante monodentado e o EDTA, polidentado, assim, como o ideal para esse tipo de análise é que o complexo formado seja muito estável, a preferência seria pelo EDTA (Y^{4-}), como na reação:

$$\text{Cu}^{+2}_{(\text{aq})} + \text{Y}^{4-}_{(\text{aq})} \rightarrow \text{CuY}^{2-}_{(\text{aq})} \quad K_f = 1 \times 10^{18,78}.$$

Além disso, como em toda qualquer titulação complexométrica, seria necessário ajustar o pH e manter esse pH estável com auxílio de um tampão. Assim, para essa titulação proposta o pH ideal seria de aproximadamente pH = 4,0.

Você também terá que escolher um indicador. Nesse caso, os indicadores mais empregados para as titulações complexométricas são os indicadores metalocrônicos. De todos os indicadores metalocrônicos disponíveis, o ericromo T se destaca por ser mais acessível e também por ser bastante adequado para a análise proposta.

Com a liga solubilizada, o meio tamponado e com o indicador adequado, você poderia efetuar a titulação entre o cobre e o EDTA e no ponto de equivalência seria possível determinar a quantidade de cobre presente na liga. Para isso, digamos que uma massa de 2,00 g de liga contendo cobre seja usada na determinação e que, após a titulação gaste-se 25,7 mL de EDTA (0,500 mol·L⁻¹). Como no ponto de equivalência o número de mols de EDTA será igual ao número de mols de cobre, podemos calcular o número de mols de cobre:

$$\frac{0,500 \text{ mol}}{1 \text{ L}} \times 25,7 \text{ mL} \times \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} = 1,28 \times 10^{-2} \text{ mols de Cu}.$$

Após calcular o número de mols de cobre, você pode determinar a massa de cobre presente na liga, utilizando para isso a massa molecular do cobre, que é 63,54 g·mol⁻¹:

$$1,28 \times 10^{-2} \text{ mols} \times \frac{63,54 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 0,813 \text{ g de Cu}.$$

E, por fim, pode calcular porcentagem de cobre na liga, como a seguir:

$$\frac{0,813 \text{ g de Cu}}{2,00 \text{ g de liga}} \times 100\% = 40,65 \% \text{ de Cu na liga de bronze}$$

Para ser considerada uma liga de bronze, ela deve ter presente uma faixa de 80% a 90% de cobre (<http://www.shockmetais.com.br/especificacoes/bronze/cqui>). Acesso em: 10 jan. 2018). Assim, você deve analisar a liga que está sendo vendida para a joalheria de acordo com a metodologia citada acima, utilizando este modelo de cálculo. Resultados entre 80 e 90% estariam no esperado, abaixo disso, ou acima disso, será considerado uma adulteração do material oferecido.

Avançando na prática

Determinado a dureza da água

Descrição da situação-problema

Imagine que você trabalha em uma empresa que produz cerveja. Para que a cerveja produzida tenha boa qualidade e para que os encanamentos e reatores da empresa não sejam danificados, a água é uma peça fundamental. Na cervejaria, você faz o controle da dureza da água e, se necessário, o tratamento da água recebida. Para fazer esse controle, você emprega uma titulação de complexação de cálcio (Ca) com EDTA, tratando a água que for considerada dura. Uma amostra de 250,0 mL da água fornecida essa semana foi analisada gastando-se 19,3 mL de solução de EDTA 0,035 mol·L⁻¹, você teria que fazer o tratamento de dureza dessa água?

Resolução da situação-problema

Sabendo que a reação entre cálcio e EDTA é 1:1, como: $\text{Ca}^{+2}_{(\text{aq})} + \text{Y}^4_{(\text{aq})} \rightarrow \text{CaY}^2_{(\text{aq})}$. Primeiro, determina-se o número de mols de cálcio na água:

$$\frac{0,350 \text{ mol}}{1 \text{ L}} \times 19,3 \text{ mL} \times \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} = 6,755 \times 10^{-3} \text{ mols de Ca}^{+2}$$

Na sequência, consideramos o volume de água original:

$$\frac{6,755 \times 10^{-3} \text{ mols}}{250,0 \text{ mL}} \times \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} = 2,702 \times 10^{-3} \text{ mol de Ca}^{+2}.$$

Por último, convertemos esse valor para mg·L⁻¹ de CaCO₃ (MM. 100,1 g·mol⁻¹):

$$2,702 \times 10^{-3} \text{ mol Ca}^{+2} \times \frac{1 \text{ mol CaCO}_3}{1 \text{ mol Ca}^{+2}} \times \frac{100,1 \text{ g}}{1 \text{ mol CaCO}_3} \times \frac{1000 \text{ mg}}{1 \text{ g}} = 270 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$$

Sabendo que a dureza da água é determinada em $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de CaCO_3 , e que, considera-se mole a água que apresenta valor de dureza menor ou igual a 55 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, moderada a que apresenta um valor de 55 a 120 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ e dura valores superiores a de 120 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Assim, temos que a dureza da água em $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de CaCO_3 é de 270 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, podendo considerar a água dura, necessitando de tratamento prévio, antes de ser utilizada na fábrica de cerveja.

Faça valer a pena

1. Em um curtume, são utilizados diversos sais de cromo, que dissolvidos em água, formam os banhos que são utilizados efetivamente do processo de curtimento do couro. Porém, esses banhos de cromo devem ser tratados antes de serem enviados para a estação de tratamento da cidade. Assim, uma estratégia utilizada pelo curtume para a remoção do cromo das águas residuais é a adição de um agente complexante (ligante) aos banhos, para que este seja mais facilmente filtrável.

Das alternativas que seguem, escolha o ligante que forma o complexo mais estável com o cromo do efluente desse curtume.

- a) Água.
- b) Ácido etilenodiaminotetracético.
- c) Amônia.
- d) Cloreto.
- e) Etilenodiamina.

2. Para determinar a concentração de magnésio (Mg^{+2} , MM. 24,30 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) na água de uma caldeira, um químico realizou uma titulação entre 200,0 mL da água da caldeira e EDTA 0,157 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Sabendo que, no ponto de equivalência, o químico gastou 16,5 mL de EDTA. Qual a concentração de magnésio (Mg^{+2}) em $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ na água de caldeira?

- a) 63 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$.
- b) 158 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$.
- c) 185 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

- d) $313 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.
- e) $430 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

3. Em uma mineração determina-se as concentrações de cobre (Cu^{+2}) nos rejeitos de minério empregando-se uma titulação de complexação. Para isso, utiliza-se com agente complexante (ligante) uma solução padrão de amônia (NH_3).

No ponto de equivalência dessa titulação, quantos mols de amônia (NH_3) terão reagido com cobre (Cu^{+2})?

- a) 1 mol.
- b) 2 mols.
- c) 4 mols.
- d) 5 mols.
- e) 6 mols.

Referências

ATKINS, P. W.; JONES, L. **Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente.** 3. ed. Porto Alegre: Bookman, 2006.

Deaaz, LABZ - **Precipitação do iodeto de chumbo II.** Disponível em: <<https://www.youtube.com/watch?v=IffFNNvMrj0>>. Acesso em: 8 de dez. 2017.

HAGE, David, S.; CARR, James, D. **Química Analítica e análise quantitativa.** 1. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2012.

HARRIS, Daniel C. **Análise Química Quantitativa.** 8. ed. Rio de Janeiro: LCT, 2017.

LEMOS, Camila. **Complexação de níquel com dimetilgioxima** – UTFPR. Disponível em: <<https://www.youtube.com/watch?v=QQ9LGRA90Ns>>. Acesso em: 25 nov. 2017.

Manual da Química. Disponível em: <<http://manualdaquimica.uol.com.br/quimica-geral/filtracao.htm>>. Acesso em: 27 nov. 2017.

SKOOG, Douglas A. et al. **Fundamentos de Química Analítica.** 9. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2015.

Stockmetais. **Composição química do bronze.** Disponível em: <<http://www.stockmetais.com.br/especificacoes/bronze/cqui>>. Acesso: 10 de jan. 2018

Universidade de química. **Tudo sobre titulação: #7 Titulação de complexação.** Disponível em: <<https://www.youtube.com/watch?v=vjUlezNxMw4>>. Acesso em: 9 dez. 2017.

Vidrarias de Laboratório. Disponível em: <<http://www.vidrariadelaboratorio.com.br/vidrarias-de-laboratorio-2/>>. Acesso em: 25 nov. 2017.

Métodos analíticos envolvendo complexação e óxido-redução

Convite ao estudo

Você já parou para pensar a quantidade de água que uma empresa utiliza no seu dia a dia? Imagine se toda essa água fosse descartada sem tratamento, quando tempo será que nossos rios iriam suportar essa demanda? Será que faltaria água para a população? A resposta para estas perguntas já foi pensada e, atualmente todas as empresas precisam tratar seus efluentes antes de descartá-los ou de reaproveitá-los em seus processos. Mas, antes e depois do tratamento desses efluentes precisamos nos preocupar com alguns parâmetros críticos, que podem ser determinados analiticamente, como quantidade de matéria orgânica (medida a partir da demanda química de oxigênio – DQO), turbidez, presença de microrganismos, dureza, entre outros.

Para o controle e a determinação desses parâmetros podemos empregar diversas análises químicas, como, por exemplo, as volumetrias que utilizam a prata, métodos argentométricos e também as volumetrias de oxirredução. Por isso, estes métodos analíticos serão o foco dessa nossa nova unidade, que visa desenvolver seus conhecimentos para que você seja capaz de utilizar métodos gravimétricos e potenciométricos.

Pensando nessas questões, e sabendo que como químico poderá melhorar a qualidade e o acesso à água para populações carentes desse recurso, você decidiu embarcar em um novo desafio. Dessa vez, você foi contratado pela secretaria de planejamento e desenvolvimento urbano de uma prefeitura, em uma pequena cidade com pouco saneamento básico,

para fazer parte do conselho técnico do mesmo. Assim, seu objetivo é garantir o acesso à água potável para regiões da cidade com escassez de água e, também de recursos financeiros. Sua função dentro da secretaria de planejamento é utilizar métodos simples e de baixo custo, que possam ser levados para essas regiões necessitadas, a fim de garantir a potabilidade da água tratada que chega às comunidades. Com isso, o primeiro método que você terá de aplicar será um que determine a quantidade de cloreto presente na água tratada. O segundo será um método de determinação da quantidade de flúor presente nessa mesma água. E por último, você terá que de utilizar um método de análise de DQO (demanda química de oxigênio) para as águas residuais (descartadas), para reduzir a poluição dos recursos naturais, o que colaborará para aumentar a quantidade e a qualidade da água dessas regiões carentes. Nesse contexto, quais os métodos analíticos de baixo custo poderiam ser usados para resolução desse problema?

Com isso, começamos mais uma unidade de ensino, na qual estudaremos diversos métodos volumétricos, entre eles, os métodos baseados na prata ou argentométricos e também os métodos de oxirredução. Lembrando que todos eles são métodos clássicos que demandam poucos recursos e nos oferecem um caminho rápido e preciso para a resolução de diversos problemas em química analítica, por exemplo, essas análises que você terá de propor para a água. Por isso, nem pense em desistir, você terá esse material como seu apoio e ele lhe ajudará a construir todo o conhecimento necessário para resolver mais esse problema. Vamos começar?

Bons estudos!

Seção 4.1

Volumetria de complexação aplicada

Diálogo aberto

Você sabia que a prata é um dos elementos químicos com maior valor econômico e aplicabilidade? Você consegue pensar onde podemos utilizar esse elemento? Além do uso clássico na composição de joias, ela também pode ser empregada para cunhar moedas e produzir espelhos, na revelação de fotografias, devido a sua fotossensibilidade, em instrumentos musicais, alto falantes e equipamentos eletroeletrônicos - devido a sua alta condutividade elétrica; também pode ser empregada na área da saúde, em equipamentos de radiologia; e, alguns de seus compostos são excelentes cicatrizantes. Você imaginava que apenas um elemento químico poderia ser tão versátil? Você consegue supor a importância de determinarmos esse elemento? E se utilizarmos a prata para identificar outros analitos?

Mas, antes de iniciarmos nossa jornada, você terá de resolver mais um quebra-cabeça. Lembre-se que dessa vez você está trabalhando na secretaria de planejamento e desenvolvimento urbano da prefeitura de uma cidade pequena. Você foi selecionado para essa função devido aos seus conhecimentos em química analítica, que contribuirão para verificar a qualidade da água potável que é distribuída para populações carentes. Assim, para que a água seja considerada potável, precisamos garantir a desinfecção da mesma, e para isso, podemos utilizar diversos agentes oxidantes, como o cloro na forma de cloreto solúveis. Entre as principais características do cloro, para essa aplicação, destacam-se: elevado poder desinfetante, fácil acessibilidade, disponibilidade e baixo custo, sendo o seu uso indispensável visto que a água, quando não tratada adequadamente, pode ser um vetor de disseminação de uma série de doenças. Com isso, sua primeira tarefa será aplicar um método para a determinação de cloreto (Cl^-) na água tratada, previamente coletada pela prefeitura, que deverá cumprir os padrões de potabilidade, devendo haver no mínimo $0,2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e no máximo $2,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de cloreto na água para esta ser considerada potável. Esses padrões podem ser encontrados na Portaria no. 2.914 do Ministério da Saúde, que determina os padrões de potabilidade da água para o consumo humano, disponível em: <http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html>. Acesso em 28 dez. 2017. Você precisa pensar em um método simples, rápido e preciso que possa ser realizado em uma comunidade com poucos recursos. Qual o método mais simples e preciso que você poderia utilizar para essa situação?

Sabendo que você quer muito ajudar essa comunidade a melhorar o acesso à água de qualidade, nessa seção estudaremos os métodos argentométricos, que utilizam a prata como agente precipitante ou como analito. Assim, dedicamos esse momento a discutirmos a grande versatilidade da prata também na química analítica, na determinação de vários íons. Será que esse conhecimento pode lhe ajudar a resolver seu quebra-cabeça? Tenho certeza que sim. Você não pode ficar fora dessa.

Bom trabalho.

Não pode faltar

Os métodos volumétricos que empregam a prata são denominados métodos argentométricos. Eles podem ser classificados tanto como volumetrias de precipitação, pois o produto formado será um precipitado, como também volumetria de complexação, pois além de precipitados os produtos formados são complexos (SKOOG, 2015).



Lembre-se

Um precipitado é um composto com baixa solubilidade em determinado solvente. Já um complexo é formado a partir da ligação entre um metal e um ligante, e pode ou não formar um precipitado. Assim, como a prata é um metal e, em seus métodos volumétricos se ligará a um ligante, será formado um complexo. Porém, a maioria dos compostos originados da prata é insolúvel em água formando-se também um precipitado. Mas, isso funciona quando estamos nos referindo à prata, lembrando que existem vários outros complexos que são solúveis e não formam precipitados.

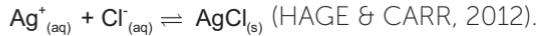


Dica

Assim, você poderá encontrar o conteúdo trabalhado nessa seção em diferentes posições nos livros didáticos, dependendo da abordagem didática e da interpretação de cada autor, como volumetria de precipitação e/ou volumetria de complexação.

O método volumétrico mais antigo, que se tem relato, utilizando a prata como analito, data de 1829 e, foi desenvolvido pelo físico e químico francês Joseph Louis Gay-Lussac (1778-1850). O intuito de desenvolver esse método derivou de um problema da casa da moeda francesa em determinar, de maneira rápida, precisa e exata, a pureza de prata em moedas utilizadas no comércio francês, pois, até esse momento da história, a pureza da prata era determinada por análise gravimétrica ou por copelação, as quais dependiam muito da experiência do analista para emitir resultados confiáveis (HAGE & CARR, 2012).

Com isso, o rei ofereceu um prêmio para quem desenvolvesse um método preciso e exato para determinar a pureza da prata. Gay-Lussac foi o premiado ao propor a solubilização de uma pequena parte da moeda e, determinar a concentração de íons prata (Ag^+) a partir de uma titulação com cloreto (Cl^-) padronizado, formando-se o precipitado de cloreto de prata (AgCl), como na reação:



Pesquise mais

Até hoje empregamos a química analítica para avaliar o valor de joias em atividade de penhor. Ficou curioso com essa relação? Por que você não lê o artigo da Química Nova na Escola vol. 34, no.3, de agosto de 2012, que traz um paralelo entre a atividade de penhor e a química? O artigo completo pode ser acessado em: <http://qnesc.sqb.org.br/online/qnesc34_3/02-QS-81-11.pdf>. Acesso em 27 dez. 2017.

Com o passar do tempo, muitas adaptações e melhorias foram feitas à essa volumetria. Atualmente os métodos argentométricos podem ser empregados para determinar os teores de prata em uma solução, mas o seu principal uso se dá na determinação de vários outros íons como, por exemplo, cloreto (Cl^-), brometo (Br^-), cianeto (CN^-), iodeto (I^-), iodato (IO_3^-), molibdato (MoO_4^{2-}), cromato

(CrO_4^{2-}), fosfato (PO_4^{3-}), sulfito (SO_3^{2-}), sulfeto (S^{2-}), arseniato (AsO_4^{3-}), carbonato (CO_3^{2-}) e oxalato ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$). Para isso, empregase uma solução padrão de prata (nitrato de prata, AgNO_3) como titulante, formando-se os complexos e precipitados com todos os ânions descritos.



Refletiu

Quais outras técnicas analíticas poderiam ser empregadas na determinação de prata e dos ânions como cloreto (Cl^-), brometo (Br^-), cianeto (CN^-), iodeto (I^-)?

Além disso, as medidas dos pontos finais podem ser determinadas tanto por potenciometria e amperometria, utilizando eletrodos de prata, como também por indicadores colorimétricos, que mudam de cor no primeiro excesso de titulante. Entre os métodos argentométricos que empregam indicadores colorimétricos temos três que mais se destacam, são eles: (1) Método de Mohr; (2) Método de Volhard e; (3) Método de Fajans.



Dica

As titulações que envolvem a prata devem ser realizadas em solução neutra (pH próximo a 7), pois em soluções básicas podem ocorrer reações paralelas formando os precipitados de hidróxido ou óxidos de prata. Já em soluções ácidas o cromato pode reagir com hidrogênio, formando o íon HCrO_4^- , reduzindo a concentração de cromato no meio. Portanto, uma dica é sempre verificar o pH do meio antes de iniciar a titulação.

Método de Mohr: Essa volumetria foi desenvolvida em 1865, pelo químico e farmacêutico alemão Karl Fredrich Mohr (1806-1879), e na realidade é uma adaptação do método proposto por Gay-Lussac, com a diferença da presença de um indicador colorimétrico de cromato (CrO_4^{2-}). Ela é especialmente empregada na determinação de cloreto (Cl^-), brometo (Br^-) e cianeto (CN^-) e também de prata (Ag^+). Porém, para que a determinação de prata seja viável, deve-se adicionar um excesso conhecido de cloreto na amostra e, a partir de uma titulação de retorno, determina-se a concentração de cloreto que não reagiu com a prata.



Para que você entenda o que é uma titulação de retorno, suponha que tenhamos de determinar a quantidade de prata iônica, sem sua forma iônica (Ag^+) em uma amostra pelo método de Mohr. Para isso, colocaríamos 25 mL dessa amostra em um erlenmeyer e adicionariamos um excesso de 50 mL de solução 0,100 mol·L⁻¹ de cloreto de sódio ($\text{NaCl}_{(\text{aq})} \rightarrow \text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$), na presença de íon cromato (CrO_4^{2-}). Na sequência, titularíamos o excesso de cloreto que não reagiu com a prata da amostra com uma solução padrão 0,100 mol·L⁻¹ de nitrato de prata ($\text{AgNO}_3_{(\text{aq})}$), atingindo o ponto final após consumir 15 mL dessa solução. Qual seria a concentração de prata na amostra original?

Poderíamos começar calculando o número de mols de cloreto adicionado à amostra, na sequência poderíamos calcular o excesso de cloreto que não reagiu com a prata da amostra e, assim, seria possível determinar o número de mols de cloreto que reagiram com a prata da amostra:

$$n_{\text{Cr}(\text{adicinado})} = \frac{0,100 \text{ mol}}{\text{L}} \cdot \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} \cdot 50 \text{ mL} = 5 \times 10^{-3} \text{ mols de Cl}^-$$

$$n_{\text{Cr}(\text{excesso})} = \frac{0,100 \text{ mol}}{\text{L}} \cdot \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} \cdot 15 \text{ mL} = 1,5 \times 10^{-3} \text{ mols de Cl}^-$$

$$n_{\text{Cr}(\text{reagiram com } \text{Ag}^+ \text{ da amostra})} = 5 \times 10^{-3} - 1,5 \times 10^{-3} = 3,5 \times 10^{-3} \text{ mols de Cl}^-$$

Assim, conhecendo que a prata reage com cloreto segundo a reação:

$\text{Ag}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{AgCl}_{(\text{s})}$ (1:1), saberíamos que o número de mols de cloreto que reagiu com a prata é exatamente igual ao número de mols de prata na amostra original, e a partir dessa informação, seria possível calcular a concentração de prata na amostra:

$$n_{\text{Cr}} = n_{\text{Ag}^+} = 3,5 \times 10^{-3} \text{ mol de Ag}^+$$

$$[\text{Ag}^+] = \frac{3,5 \times 10^{-3} \text{ mol}}{25 \text{ mL}} \cdot \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} = 0,140 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

No método de Mohr emprega-se como titulante uma solução padrão de nitrato de prata ($\text{AgNO}_3_{(\text{aq})} \rightarrow \text{Ag}^+_{(\text{aq})} + \text{NO}_3^-_{(\text{aq})}$) e como indicador uma solução de cromato de sódio ($\text{Na}_2\text{CrO}_4_{(\text{aq})} \rightarrow 2\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{CrO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$).

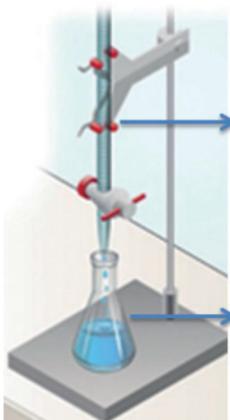
Assim, no início da titulação a prata adicionada reagirá com o analito (X^-), conforme a reação $\text{Ag}^+_{(\text{aq})} + X^-_{(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{AgX}_{(\text{s})}$, formando um precipitado, geralmente branco. Assim, o primeiro excesso de prata

adicionada que não reagir com o analito ficará livre em solução e reagirá com o cromato disponível (indicador), conforme a reação

$$2 \text{Ag}^{+}_{(\text{aq})} + \text{CrO}_4^{-2}_{(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{CrO}_4_{(\text{s})} \xrightarrow{\text{Vermelho}}$$

formando um precipitado vermelho tijolo, indicando o ponto final da titulação. O esquema da montagem desse método pode ser observado na Figura 4.1.

Figura 4.1 | Esquema de uma titulação pelo método de Mohr.



Titulante: Solução de AgNO_3

Titulado: Solução de Cl^- , Br^- e CN^-

Indicador: Solução de Na_2CrO_4

Fonte: adaptado de <www.youtube.com/watch?v=14A4BO79KpY>. Acesso em: 29 set. 2017.



Atenção

Atualmente o uso do método de Mohr tornou-se bastante restrito, devido à descoberta de que o Cr (IV) é um elemento com grande potencial carcinogênico.

Método de Volhard: Esse método argentométrico foi elaborado em 1874, pelo químico alemão Jacob Volhard (1834-1910). Pode ser empregado na determinação direta de prata (Ag^+) ou na determinação indireta de qualquer ânion que forme um sal insolúvel com a prata, como, por exemplo, cloreto (Cl^-), brometo (Br^-), cianeto (CN^-), iodeto (I^-), iodato (IO_3^-), molibdato (MoO_4^{-2}), cromato (CrO_4^{-2}), fosfato (PO_4^{-3}), sulfito (SO_3^{-2}), sulfeto (S^{2-}), arseniato (AsO_4^{-3}), carbonato (CO_3^{-2}) e oxalato ($\text{C}_2\text{O}_4^{-2}$). Sendo este o método que contempla o maior número de analitos entre os métodos argentométricos conhecidos.

Para a determinação de prata no método de Volhard, utiliza-se como titulante uma solução padronizada de tiocianato de potássio ($\text{KSCN}_{(\text{aq})} \rightarrow \text{K}^{\text{(aq)}} + \text{SCN}^{\text{(aq)}}$) e, como indicador o íon ferro (III) (Fe^{+3}). No início da titulação, a prata reage com o íon tiocianato formando o precipitado de tiocianato de prata, como na reação $\text{Ag}^{\text{(aq)}} + \text{SCN}^{\text{(aq)}} \rightarrow \text{AgSCN}_{(\text{s})}$. O primeiro excesso de tiocianato adicionado reagirá com o íon ferro (III) disponível (indicador), conforme a reação $\text{Fe}^{+3}_{(\text{aq})} + \text{SCN}^{\text{(aq)}} \rightleftharpoons \underbrace{[\text{Fe}(\text{SCN})]^{+2}}_{\text{Vermelho}}_{(\text{aq})}$, formando

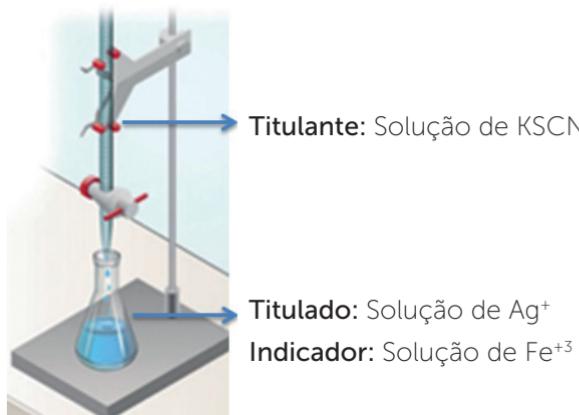
um complexo solúvel vermelho de tiocianato de ferro, indicando o ponto final da titulação.

Para a determinação dos ânions (X^-) de modo indireto, na primeira etapa adiciona-se um excesso conhecido de prata à amostra, a fim de precipitar todo o ânion com a prata, formando-se um sal insolúvel, como na reação: $\text{Ag}^{\text{(aq)}} + X^{\text{(aq)}} \rightleftharpoons \text{AgX}_{(\text{s})} + \text{Ag}^{\text{(aq)}}$. Na sequência

Excesso

realiza-se uma titulação de retorno com uma solução padronizada de tiocianato na presença do indicador íon ferro (III), no intuito de determinar a quantidade de prata em excesso. O esquema da montagem do método de Volhard pode ser observado na Figura 4.2.

Figura 4.2 | Esquema de uma titulação pelo método de Volhard.

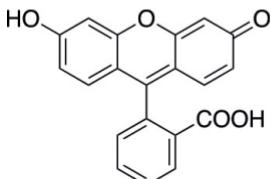


Fonte: adaptado de <www.youtube.com/watch?v=14A4BO79KpY>. Acesso em: 29 set. 2017.

Para a determinação de cloreto (Cl^-) pelo método de Volhard é necessário que após a precipitação do cloreto de prata (AgCl) este seja filtrado antes de prosseguir com o método. Isso porque, o cloreto de prata é mais solúvel do que o tiocianato de prata, podendo ocorrer a seguinte reação $\text{AgCl}_{(s)} + \text{SCN}_{(aq)} \rightleftharpoons \text{AgSCN}_{(s)} + \text{Cl}^-_{(aq)}$, inviabilizando a utilização do método devido ao grande erro analítico.

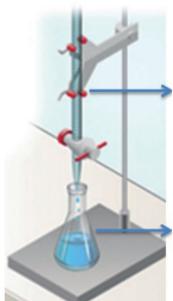
Método de Fajans: Esse método foi criado em 1926, pelo químico polonês Kazimierz Fajans e, apesar da sua restrita aplicação, é um método bastante confiável, exato e rápido utilizado especialmente para a determinação direta de cloretos (Cl^-) a partir de uma solução padrão de nitrato de prata (AgNO_3) na presença de um indicador de adsorção, que pode ser, por exemplo, a fluoresceína (Figura 4.3) ou seus derivados, como o diclorofluoresceína ou o tetrabromofluoresceína. O esquema de montagem do aparato para a execução do método de Fajans pode ser observado na Figura 4.4.

Figura 4.3 | Representação molecular da fluoresceína.



Fonte: <https://pt.wikipedia.org/wiki/Fluoresce%C3%ADna#/media/File:Fluorescein_2.svg>. Acesso em: 28 dez. 2017.

Figura 4.4 | Esquema de uma titulação pelo método de Fajans.



Titulante: Solução de AgNO_3

Titulado: Solução de Cl^-

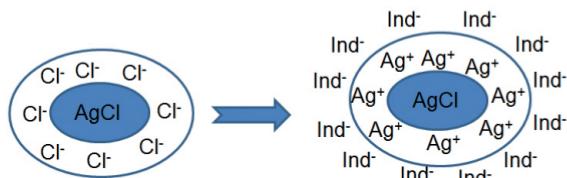
Indicador: Solução de fluoresceína (Ind⁻)

Fonte: adaptado de <www.youtube.com/watch?v=14A4B079KpY>. Acesso em: 29 set. 2017.

O que realmente diferencia esse método é a forma com que o ponto final da titulação é detectado, utilizando-se um indicador de adsorção. Esses indicadores são compostos orgânicos, carregados negativamente na forma ionizada Ind^- (ácidos fracos), que adsorvem na superfície de um sólido em uma titulação de precipitação, em que os precipitados são formados rapidamente. Como são carregados negativamente (Ind^-), esses compostos têm uma tendência a sofrerem repulsão de partículas carregadas negativamente (X^-) e atração de partículas carregadas positivamente (X^+), momento em que ocorre a adsorção.

O mecanismo de ação desses indicadores durante a titulação de cloreto (Cl^-) com a prata (Ag^+) se dá da seguinte forma: (1) Início: no início da titulação temos apenas cloreto no erlenmeyer, que por ter carga negativa acaba repelindo o corante; (2) Durante a titulação: assim que adicionamos a primeira gota de prata forme-se o precipitado de cloreto de prata (AgCl), porém, até o ponto de equivalência, ainda teremos excesso de cloreto no meio reacional, ou seja, a carga líquida do precipitado será negativa, desta forma, o corante continuará sendo repelido; (3) No ponto final: ao adicionarmos o primeiro excesso de prata no meio teremos o precipitado pela primeira vez com uma carga líquida positiva, o que atrairá o corante, fazendo com que ele se ligue a esse precipitado, alterando sua coloração de branco para rosa, indicando assim o ponto final da titulação. Na Figura 4.5 você poderá observar um esquema representativo do mecanismo de ação dos indicadores de adsorção em uma titulação de cloreto com a prata.

Figura 4.5 | Mecanismo de ação de um indicador de adsorção na titulação de cloreto com prata



Durante o processo de titulação tem-se um excesso de cloreto no meio reacional.

No ponto final, tem-se um excesso de prata no meio reacional ocorre a adsorção do indicador, mudando a coloração do precipitado

Fonte: elaborada pela autora.



Pesquise mais

Nessa seção você pôde estudar um pouco sobre o desenvolvimento das volumetrias que envolvem a utilização de prata. Ficou interessado por esse contexto histórico? Então sugiro que você leia o artigo "O desenvolvimento da análise volumétrica e algumas aplicações atuais", da revista Química Nova, vol. 28, no 1 de 2005, disponível em: <www.scielo.br/pdf/qn/v28n1/23056>. Acesso em 28 dez. 2017.

Apesar de bastante parecidos em termos práticos, cada um dos métodos descritos apresenta suas peculiaridades e limitações, especialmente em termos de reagentes, indicadores e nas possibilidades de determinação. Assim, o método de Fajans é utilizado exclusivamente para a determinação de cloretos; o método de Morh pode ser empregado para a determinação de poucos ânions e também da prata de modo indireto; já o método de Volhard pode ser empregado na determinação de prata, de maneira direta, e de diversos ânions de modo indireto. O que todos eles têm em comum são as curvas de titulação, que sempre serão uma representação gráfica onde no eixo x teremos o volume do titulante e no eixo y a função logarítmica da concentração de prata no meio reacional (pAg).



Assimile

Método de Mohr: o titulante é uma solução padrão de nitrato de prata (AgNO_3) e o indicador é o íon cromato (CrO_4^{2-}). O ponto final é indicado pela formação de um precipitado vermelho tijolo de cromato de prata (Ag_2CrO_4). Método de Volhard: O titulante é uma solução padronizada de tiocianato de potássio (KSCN) e o indicador é o íon ferro (III) (Fe^{+3}). O ponto final é indicado pela formação de um complexo vermelho de tiocianato de ferro ($[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2-}$). Método de Fajans: O titulante é uma solução padrão de nitrato de prata (AgNO_3) e utiliza-se um indicador de adsorção, que indica o ponto final com uma coloração rosa.

Sem medo de errar

Você está trabalhando no conselho técnico da secretaria de planejamento e desenvolvimento urbano de uma prefeitura e sua primeira tarefa é utilizar um método simples, rápido e preciso para

a determinação de cloreto (Cl^-) na água tratada, a fim de garantir o cumprimento dos padrões de potabilidade da mesma.

Para a resolução desse desafio você pode escolher muitos caminhos, e os métodos argentométricos podem ser seu foco nessa resolução, pois são métodos rápidos, precisos e, especialmente, apresentam um baixo custo, porque não necessitam de nenhum equipamento elaborado, apenas os aparelhos de uma volumetria, como pipetas, buretas, erlenmeyer, entre outros. Além disso, essas análises podem ser feitas em qualquer local, até mesmo *in loco*, nas diversas comunidades que não têm acesso à saneamento, não precisando de um laboratório específico. Qualquer um dos três métodos argentométricos estudados pode ser aplicado à determinação de cloretos, cada um com suas características específicas.

Assim, se a opção for utilizar o método de Mohr, você precisará apenas de uma solução padrão de nitrato de prata (AgNO_3) e do indicador íon cromato (CrO_4^{2-}). A determinação seria feita de forma direta, porém, haveria o problema da utilização de cromo (IV) que é um elemento com potencial carcinogênico.

Se a escolha for o emprego do método de Volhard, você precisará de uma solução padronizada de tiocianato de potássio (KSCN), uma solução padrão de nitrato de prata (AgNO_3) e do indicador íon ferro (III) (Fe^{+3}). Lembrando que o cloreto seria determinado de modo indireto por esse método, além de necessitar de aparelhos para a filtragem do precipitado de cloreto de prata (AgCl), visto que este é mais solúvel do que o precipitado de tiocianato de prata (AgSCN).

Porém, se selecionar o método de Fajans, você precisaria apenas de uma solução padrão de nitrato de prata (AgNO_3) e do indicador fluoresceína. Esse método é específico para a determinação de cloreto e essa determinação seria feita de maneira direta. Dessa forma, este seria, entre os três métodos discutidos, o mais adequado para essa análise em campo.

Como sugestão de emprego do método, digamos que, após realizar o seu primeiro teste, utilizando o método de Fajans com 500,0 mL de amostra de água “potável”, você verificou que foram gastos 6,30 mL de solução padrão $0,00100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de nitrato de prata e que a massa molecular de cloreto é igual a $35,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Você poderia realizar os seguintes cálculos para verificar se esta água atenderia de fato aos padrões de potabilidade descritos na legislação:

(1) Calcular o número de mols de prata gastos durante o processo de titulação:

$$n_{\text{Ag}^+} = \frac{0,00100 \text{ mol}}{\text{L}} \cdot \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} \cdot 6,30 \text{ mL} = 6,3 \times 10^{-6} \text{ mols de Ag}^+$$

(2) Escrever a reação entre o cloreto e a prata: $\text{Ag}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{AgCl}_{(\text{s})}$. Sabendo que a reação é 1:1 haveria o mesmo número de mols de cloreto: $n_{\text{Ag}^+} = n_{\text{Cl}^-} = 6,3 \times 10^{-6} \text{ mols de Cl}^-$.

(3) Seria determinada a concentração de cloreto na água em $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$:

$$[\text{Cl}^-] = \frac{6,3 \times 10^{-6} \text{ mols}}{500 \text{ mL}} \cdot \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} = 1,26 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

(4) O valor obtido para a concentração $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ teria de ser convertido em $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, utilizando-se a massa molecular do cloreto ($35,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$):

$$[\text{Cl}^-] = \frac{1,26 \times 10^{-5} \text{ mol}}{\text{L}} \cdot \frac{35,5 \text{ g}}{1 \text{ mol}} \cdot \frac{1000 \text{ mg}}{1 \text{ g}} = 0,447 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$$

Com isso, seria possível dizer que a água enviada para essa primeira região atende aos padrões de potabilidade descritos pela legislação, pois são superiores a $0,2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ e inferiores a $2,0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

Avançando na prática

Determinação de iodo no sal de cozinha

Descrição da situação-problema

Você é professor de química de uma escola pública que decidiu trabalhar, pela primeira vez, os conteúdos pedagógicos de modo interdisciplinar. Por decisão do conselho direutivo da escola, o primeiro tema a ser trabalhado em todas as disciplinas será a questão da saúde social. Você fez uma rápida pesquisa e percebeu que este assunto teria muita aderência à disciplina de química. Filtrando algumas informações, você lembrou que uma das estratégias empregadas pelo Ministério da Saúde é a adição de iodo ao sal de cozinha. Essa adição é feita para reduzir a ocorrência de uma doença chamada bócio (hipertrofia da glândula tireoide) e pode ser feita tanto na forma de iodeto de potássio (KI), quanto na forma de iodato de potássio (KIO_3). Pensando nisso, você quer

realizar um experimento simples, para trabalhar tal assunto em aula. Como você poderia propor esse experimento?

Resolução da situação-problema

Existem diversas formas de determinarmos analiticamente a quantidade de iodo presente no sal de cozinha, porém, pensando em uma escola pública, teríamos a restrição quanto a alguns reagentes e equipamentos. Visto isso, um dos métodos que poderia ser escolhido e adequado à análise proposta seria o método volumétrico de Volhard. Para a sua execução seriam necessários os aparatos clássicos de uma volumetria, como, por exemplo, erlenmeyer, pipeta, bureta, suporte universal e balança e, como reagentes, uma solução padrão de nitrato de prata, uma solução padronizada de tiocianato de potássio e qualquer solução de íon ferro (III), para ser empregado como indicador.

Como procedimento experimental teríamos a seguinte sequência analítica: (1) Seria pesada uma massa do sal de cozinha e o mesmo seria dissolvido com água em um erlenmeyer; (2) Seria adicionada ao erlenmeyer uma quantidade definida e, em excesso, de solução padrão de nitrato de prata; (3) Após a precipitação do iodeto de prata (AgI) e/ou do iodato de prata (AgIO_3) seria adicionada uma pequena quantidade da solução de ferro (III) como indicador; (4) Na sequência, a bureta seria preenchida com a solução padronizada de tiocianato de potássio e seria efetuada uma titulação entre o conteúdo do erlenmeyer e a solução da bureta, até o aparecimento de uma coloração vermelha no frasco de erlenmeyer; (5) Ao final seriam realizados os cálculos para a determinação da quantidade de iodo presente no sal de cozinha e estes valores poderiam ser comparados com os valores descritos na legislação pertinente.

Faça valer a pena

1. Em uma estação de tratamento de água, todo dia um determinado analista repete o mesmo procedimento volumétrico para a determinação de cloreto. Nesse procedimento ele adiciona uma solução padrão de nitrato de prata à bureta e prepara o erlenmeyer adicionando 15,0 mL de uma amostra de água e mais 3 gotas de fluoresceína.

Qual o método que o analista realiza diariamente em sua rotina laboratorial?

- a) Método de Mohr.
- b) Método de Volhard.
- c) Método de Fajans.
- d) Método potenciométrico.
- e) Método gravimétrico.

2. Uma empresa, que produz refrigerante, utiliza como um de seus testes de estabilidade uma análise da quantidade de carbonato dissolvido no mesmo. Para isso, ela opta por usar um método argentométrico com as seguintes etapas: (1) Precipitação do carbonato com excesso conhecido de solução padrão de nitrato de prata; e (2) Titulação utilizando uma solução padronizada de tiocianato de potássio na presença de uma solução de ferro (III).

Essa titulação determina de modo direto qual dos compostos que seguem?

- a) Carbonato.
- b) Prata.
- c) Ferro (III).
- d) Tiocianato.
- e) Nitrato.

3. Em uma titulação argentométrica de retorno, utilizando-se o método de Volhard, determinou-se a quantidade de sulfito adicionado a sucos processados. Para isso, separou-se 10,0 mL de suco e adicionou-se 5,00 mL de solução padrão de nitrato de prata $0,250 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Após a titulação com uma solução padronizada $0,150 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de tiocianato de potássio, gastou-se 7,80 mL.

Qual era a quantidade de sulfito nesse suco?

- a) $8,00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- b) $4,00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- c) $1,20 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- d) $8,00 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- e) $4,00 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Seção 4.2

Equilíbrio de oxirredução

Diálogo aberto

Dentre os mais diversos acontecimentos da sua vida, você sabia que a bateria do seu celular, o seu processo de respiração, a degradação dos alimentos, a combustão da gasolina do seu carro e o seu portão enferrujado têm algo em comum? Todos esses processos são compostos por reações de oxirredução, que possuem um papel fundamental em nosso dia a dia. Mas, além disso, as reações de oxirredução também podem ser empregadas no contexto das análises químicas, nas volumetrias de oxirredução que são métodos analíticos clássicos, utilizados na determinação de diversas substâncias de interesse industrial, ambiental e cotidiano, como, por exemplo, na determinação da quantidade de lítio (Li^+) presente na bateria do seu celular.

Antes de prosseguirmos, você terá mais um desafio para superar. Você está trabalhando na secretaria de planejamento de uma pequena cidade e sua função é雇用 seus conhecimentos químicos para monitorar e melhorar a qualidade e o acesso à água potável de comunidades carentes desta cidade. Por isso, deverá avaliar se o flúor está sendo adicionado corretamente à água tratada. Essa adição torna-se indispensável devido à comprovada eficácia desse elemento na proteção dos dentes contra cárie, melhorando significativamente a saúde e qualidade de vida da população. Assim, sua tarefa será descrever uma volumetria redox que poderia ser aplicada para a determinação de flúor (F^-) em água potável. E, além disso, verificar se uma amostra de 500 mL de água "potável" segue as normas para a quantidade de flúor disponíveis na Portaria no 2.914, do Ministério da Saúde, que diz que o flúor pode variar de 0,6 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ a 0,8 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, não podendo exceder 1,5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (BRASIL, 2011). Sabendo que você adicionou 5,00 mL de solução de cloreto de ferro (III) 0,01000 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ que reagiram com o flúor presente na água formando um complexo estável. O excesso de ferro foi titulado, em uma titulação de retorno, com

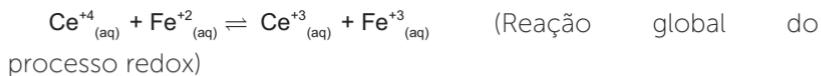
solução padrão de tiossulfato de sódio 0,01000 mol·L⁻¹ e foram gastos 9,20 mL dessa solução para atingir o ponto final da titulação. Como você poderá descrever o método proposto? Quantos mols de ferro (III) foram adicionados nesta análise? E quantos foram titulados? Quantos reagiram com o flúor da amostra? A amostra analisada está dentro dos padrões de potabilidade?

Para que você aprenda sempre mais e se supere em mais um desafio, essa seção abordará a volumetria de oxirredução, que emprega os conhecimentos sobre os equilíbrios de oxirredução para quantificar uma grande diversidade de íons em amostras. Além disso, também discutiremos a potociometria aplicada a volumetria redox, os principais indicadores químicos utilizados nessas titulações, seus cálculos e gráficos. Que tal estudar um pouco as próximas páginas, tenho certeza de que elas podem lhe ajudar em sua jornada.

Bons Estudos!

Não pode faltar

Os processos de oxidação (perda de elétrons) e redução (ganho de elétrons) ocorrem sempre simultaneamente e são denominados processos de oxirredução. Eles envolvem troca de elétrons (perdas e ganhos) entre as substâncias, pois os elétrons perdidos por uma substância deverão ser recebidos por outra. Um exemplo de uma reação de oxirredução é a transferência eletrônica que ocorre entre os íons ferro (II) e cério (IV) descritos na reação: $\text{Ce}^{+4}_{(\text{aq})} + \text{Fe}^{+2}_{(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{Ce}^{+3}_{(\text{aq})} + \text{Fe}^{+3}_{(\text{aq})}$. Com isso, podemos separar as duas semirreações de oxidação e redução:





Exemplificando

O balanceamento das semirreações redox é uma das grandes dificuldades dos alunos de química, pois, deverão ser feitos os balanços de cargas e de massas da reação e, quando necessário, podemos ainda adicionar um dos pares $\text{H}_2\text{O}/\text{H}^+$ ou $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$. Assim, sugiro que você veja outros exemplos como os das páginas 441 e 442 do Capítulo 18: Introdução à Eletroquímica, de SKOOG, D. A. et al. *Fundamentos de Química Analítica*. 9. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2015. Com isso você estará mais preparado para as próximas reações redox que cruzarão certamente o seu caminho.

Como as reações de oxidação e redução sempre ocorrem aos pares, não conseguimos determinar o potencial (energia) envolvido em apenas uma das reações. Por esse motivo, determina-se a diferença de potencial entre essas duas reações (ddp ou E_{global}) em qualquer instante do processo. Essa medida é feita na prática utilizando-se um voltímetro e a voltagem determinada mede a tendência de uma reação de oxirredução atingir o equilíbrio, por isso, o potencial medido em uma célula eletroquímica tende a diminuir continuamente até o zero, momento em que a reação global chega ao equilíbrio químico (as reações direta e inversa ocorrem com a mesma velocidade).

Mas, nem sempre estamos interessados em trabalhar com uma reação global. Assim, para determinarmos as diferenças de potenciais individuais das reações, optou-se por utilizar um eletrodo de referência universal, o eletrodo padrão de hidrogênio (EPH), que é um eletrodo gasoso, que tem por definição um potencial de 0,000 V na pressão de 1 atm em qualquer temperatura. Com isso, padronizou-se o EPH como eletrodo onde ocorre a reação de oxidação e, desta forma, todos os potenciais de redução ($E^\circ_{\text{redução}}$), das demais substâncias, foram determinados.



Dica

Tabelas completas com os valores dos potenciais de redução de diversas sustâncias, com base no EPH, podem ser encontradas nos apêndices de diversos livros didáticos de química, como, por exemplo, no Apêndice 5: Potenciais de Eletrodo Padrão e Formais. IN: SKOOG,

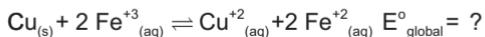
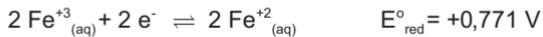
D. A. et al. *Fundamentos de Química Analítica*. 9. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2015, A12-14. Lembre-se que você pode acessá-lo em Minha Biblioteca, em sua área do aluno.

Com base nos valores de potencial de padrão de redução, podemos calcular o potencial padrão global de qualquer reação redox, utilizando-se a fórmula $E_{\text{global}}^{\circ} = E_{\text{redução}}^{\circ} + E_{\text{oxidação}}^{\circ}$. Para isso usamos os valores de potencial de redução tabelados e para obtermos os valores de oxidação, basta invertermos a equação e o sinal dos dados. Além disso, para que a reação seja espontânea o valor de $E_{\text{global}}^{\circ}$ terá de ser sempre positivo, pois este está diretamente relacionado com a variação da energia livre de Gibbs (ΔG°), pela fórmula: $\Delta G^{\circ} = -nFE_{\text{global}}^{\circ}$, em que n é o número de elétrons envolvidos na reação redox e F é a constante de Faraday ($9,6585 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$). Lembre-se que valores negativos de ΔG° indicam que a reação é espontânea no sentido descrito. Também podemos relacionar a energia livre de Gibbs com a constante de equilíbrio de uma reação da seguinte maneira: $\Delta G^{\circ} = -RT\ln K_{\text{eq}}$, onde R é a constante dos gases ($8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$) e T , a temperatura em Kelvin (K).



Exemplificando

Para que tudo isso fique claro, vamos supor que tenhamos de determinar o $E_{\text{global}}^{\circ}$, ΔG° e K_{eq} para a reação de oxirredução entre ferro (III) e cobre metálico à 25°C. Utilizaremos para isso, apenas os potenciais tabelados para as duas semirreações envolvidas nesse processo:



Assim, calcularíamos o $E_{\text{global}}^{\circ}$, utilizando a fórmula:

$$E_{\text{global}}^{\circ} = E_{\text{redução}}^{\circ} + E_{\text{oxidação}}^{\circ} = +0,771 \text{ V} + (-0,337 \text{ V}) = 0,434 \text{ V}$$

Poderíamos também, calcular o ΔG° , utilizando a fórmula:

$$\Delta G^{\circ} = -nFE_{\text{global}}^{\circ}$$

$$\begin{aligned}
 &= -(2) \cdot (9,6485 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}) \times (0,434 \text{ V}) \\
 &= -(2) \cdot (9,6485 \times 10^4 \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1}) \times (0,434 \cdot \text{J} \cdot \text{A}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}) \\
 &= -8,3749 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

Como o valor de E_{global}° foi positivo e, especialmente de ΔG° negativo, podemos dizer que essa reação é espontânea no sentido descrito. Terminaríamos calculando a constante de equilíbrio da reação (K_{eq}) utilizando a fórmula: $\Delta G^\circ = -RT\ln K_{\text{eq}}$. Isolando K_{eq} , teríamos:

$$K_{\text{eq}} = e^{\left(\frac{-\Delta G^\circ}{RT}\right)} = e^{\left(\frac{-8,3749 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8,314 \text{ JK}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 298,15 \text{ K}}\right)} = 4,71 \times 10^{14}$$
. Ou seja, o valor alto o suficiente para provar que este equilíbrio tende totalmente à formação dos produtos.

Mas, nem sempre trabalhamos com o sistema redox no equilíbrio ($E_{\text{global}}^\circ = 0$) ou no início da reação (E_{global}°), ou seja, nem sempre trabalhamos com o sistema padrão. Assim, o químico e físico alemão Walther Hermann Nernst (1864-1941) propôs uma equação, que leva seu nome, com a qual é possível calcular o potencial de uma reação redox em qualquer momento do equilíbrio, a equação de Nernst:

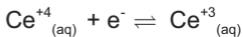
$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \cdot \ln K_{\text{eq}}$$
. Essa equação foi simplificada, transformando-se o logaritmo natural em logaritmo na base 10, substituindo-se os valores das constantes R e F e considerando-se a temperatura de 25 °C, ficando: $E = E^\circ - \frac{0,05916 \text{ V}}{n} \cdot \log K_{\text{eq}}$.

Uma aplicação importante, tanto das reações de oxirredução quanto da equação de Nernst, é a volumetria de oxirredução, que pode ser usada para determinar a concentração de diversos analitos que, na presença do titulante específico sofre uma reação de redução ou uma de oxidação. As curvas de titulação redox são descritas pelas semirreações balanceadas e também pela reação global, e podem ser divididas e calculadas em três regiões distintas: (1) Antes do ponto de equivalência; (2) No ponto de equivalência e; (3) Depois do ponto de equivalência.



Nas volumetrias de oxirredução não se calcula a região da curva de titulação correspondente à primeira etapa do equilíbrio químico, ou seja, antes da adição de titulante. Você sabe por quê?

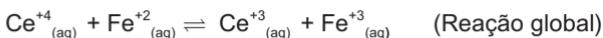
Para que seja possível traçarmos o gráfico de uma titulação redox, temos de calcular as três regiões descritas. Para isso, utilizaremos como exemplo uma titulação entre cério (IV) e ferro (II), onde o titulante é uma solução padronizada de cério (IV) (Ce^{+4}) $0,1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ \times 50,0 mL de uma solução de ferro (II) (Fe^{+2}) $0,05000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ em meio ácido. Como ponto de partida, teremos de descrever as semirreações de oxirredução e reação global dessa célula, como a seguir:



$$E_{\text{red}}^{\circ} = 1,44 \text{ V}$$



$$E_{\text{oxid}}^{\circ} = -0,68 \text{ V}$$



1. Antes do ponto de equivalência – Adição de 5,00 mL de cério (IV) (Ce^{+4}) $0,1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Para os cálculos dessa região, empregam-se os dados e a equação de Nernst apenas do analito. Assim, utilizaremos apenas a semirreação de redução do ferro. Com isso, teremos:

$$E = 0,68 \text{ V} - \frac{0,05916 \text{ V}}{1} \cdot \log \frac{[\text{Fe}^{+2}]}{[\text{Fe}^{+3}]}$$

Portanto, para resolvemos a equação de Nernst, temos primeiro que determinar as concentrações das duas espécies de ferro envolvidas na reação. Lembrando que a concentração da espécie de ferro (III) será exatamente idêntica à concentração do titulante adicionada no meio reacional, temos:

$$[\text{Fe}^{+3}] = \frac{\frac{\text{Volume de Ce}^{+4} \text{ adicionado}}{5,00 \text{ mL}} \cdot \frac{\text{Concentração da solução de Ce}^{+4}}{0,1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}}{\frac{\text{Volume de Fe}^{+2} \text{ titulado}}{50,0 \text{ mL}} + \frac{\text{Volume de Ce}^{+4} \text{ adicionado}}{5,00 \text{ mL}}} = 9,09 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

A concentração de ferro (II) será igual a sua concentração inicial reduzida da quantidade que foi convertida na espécie de ferro (III), assim temos:

$$[\text{Fe}^{+2}] = \left(\frac{50,00 \text{ mL} \cdot 0,05000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{50,0 \text{ mL} + 5,00 \text{ mL}} \right) - [\text{Fe}^{+3}] = 3,64 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$E = 0,68 \text{ V} - \frac{0,05916 \text{ V}}{1} \cdot \log \frac{3,64 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{9,09 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} = 0,644 \text{ V}$$

2. No ponto de equivalência – Adição de 25,0 mL de Cério (IV) (Ce^{+4}) 0,1000 mol·L⁻¹. Nessa etapa todo o ferro (II) e cério (IV) terão reagido completamente. Com isso, calculamos o potencial global da célula pela média dos dois potenciais padrão, da seguinte maneira:

$$E^{\circ}_{\text{global}} = \frac{nE^{\circ}_{\text{Ce}^{+4}/\text{Ce}^{+3}} + nE^{\circ}_{\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}}}{n_{\text{total}}} = \frac{1,44 \text{ V} + 0,68 \text{ V}}{2} = 1,06 \text{ V}$$

3. Depois do ponto de equivalência – Adição de 25,1 mL de Cério (IV) (Ce^{+4}) 0,1000 mol·L⁻¹. Para os cálculos dessa região, empregam-se os dados e a equação de Nernst apenas do titulante. Assim, utilizaremos apenas a semirreação de redução do cério. Com isso, teremos:

$$E = 1,44 \text{ V} - \frac{0,05916 \text{ V}}{1} \cdot \log \frac{[\text{Ce}^{+3}]}{[\text{Ce}^{+4}]}$$

Para resolvermos a equação de Nernst, precisamos primeiro determinar as concentrações das duas espécies de cério envolvidas na reação. Lembrando que, até o ponto de equivalência, todo o cério (IV) adicionado, reagiu com ferro (II) em um processo redox, transformando-se em cério (III). Com isso, temos a concentração de cério (III) definida pelo volume de cério (IV) adicionado, até o ponto de equivalência, multiplicada pela concentração da mesma solução e dividida pelo volume total do sistema volumétrico:

$$[\text{Ce}^{+3}] = \frac{25,0 \text{ mL} \cdot 0,1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{50,0 \text{ mL} + 25,1 \text{ mL}} = 3,33 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Já a concentração de cério (IV) poderá ser definida como o excesso de cério (IV) adicionado após o volume de equivalência, dividido também pelo volume total do sistema, assim temos:

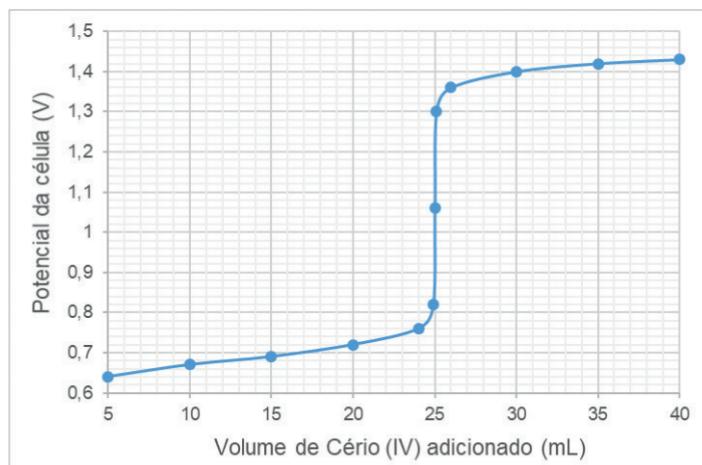
$$[\text{Ce}^{+4}] = \left(\frac{25,1 \text{ mL} \cdot 0,1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{50,0 \text{ mL} + 25,1 \text{ mL}} \right) - [\text{Ce}^{+3}] = 1,22 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$E = 1,44 \text{ V} - \frac{0,05916 \text{ V}}{1} \cdot \log \frac{3,33 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{1,22 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} = 1,30 \text{ V}$$

A curva de uma titulação de oxirredução será construída utilizando-se como eixo y o potencial calculado na célula a partir

das reações de redução e da equação de Nernst versus volume de titulante, no eixo x. Um exemplo desse tipo de curva de titulação pode ser observado na Figura 4.6.

Figura 4.6 | Curva de titulação de oxirredução esperada para 50,00 mL de Fe^{+2} 0,05000 mol·L⁻¹ com Ce^{+4} 0,1000 mol·L⁻¹.



Fonte: elaborada pela autora.



Assimile

Uma curva de titulação redox é calculada em apenas três regiões: 1^a Tem-se como base a semirreação de redução do analito; 2^a Calculase uma média dos potenciais das duas semirreações de redução e; 3^a Tem-se como base a semirreação de redução do titulante.

Podemos empregar diferentes métodos para sinalizar o ponto final de uma titulação redox, entre os mais utilizados estão: (1) Os indicadores de oxirredução gerais; (2) Os indicadores de oxirredução específicos e; (3) A potenciometria.

Os indicadores gerais são substâncias que têm sua coloração alterada quando reduzidos ou oxidados, ou seja, mudam de cor dependendo do potencial redutor ou oxidante envolvido no sistema. A semirreação responsável por essa mudança pode ser descrita como: $\text{In}_{\text{ox}} + n\text{e}^- \rightleftharpoons \text{In}_{\text{red}}$. Podemos empregar a equação de Nernst para esse sistema, tendo: $E = E^{\circ}_{\text{In}_{\text{ox}}/\text{In}_{\text{red}}} - \frac{0,0592}{n} \cdot \log \frac{[\text{In}_{\text{red}}]}{[\text{In}_{\text{ox}}]}$, a mudança

$$E = E^{\circ}_{\text{In}_{\text{ox}}/\text{In}_{\text{red}}} - \frac{0,0592}{n} \cdot \log \frac{[\text{In}_{\text{red}}]}{[\text{In}_{\text{ox}}]}$$

de coloração ocorrerá quando houver uma diferença significativa entre a concentração da espécie oxidada e da espécie reduzida do

indicador. Ou seja, nos casos: $\frac{[\text{In}_{\text{red}}]}{[\text{In}_{\text{ox}}]} \leq \frac{1}{10}$ ou $\frac{[\text{In}_{\text{red}}]}{[\text{In}_{\text{ox}}]} \leq \frac{10}{1}$. Vale ressaltar

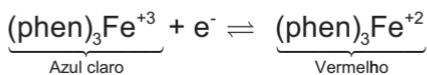
que, como prótons (H^+ , que em água, na forma H_3O^+) participam dos processos redox a variação do potencial de transição (mudança de coloração) é diretamente relacionada com o pH do meio. No Quadro 4.1 são apresentados alguns exemplos de indicadores de oxirredução gerais, suas diferentes colorações, seus potenciais de transição (V) e as condições de pH do meio.

Quadro 4.1 | Indicadores de oxirredução gerais.

Indicador	Cor		Potencial de Transição (V)	Condições
	Oxidado	Reduzido		
Complexo ferro (II) 5-nitro-1,10-fenantrolina	Azul Claro	Vermelho Violeta	+1,25	H_2SO_4 1mol·L ⁻¹
Ácido 2,3'-difenilamina dicarboxílico	Azul Violeta	Incolor	+1,12	H_2SO_4 7-10 mol·L ⁻¹
Complexo ferro (II) 1,10-fenantrolina	Azul Claro	Vermelho	+1,11	H_2SO_4 1mol·L ⁻¹
Complexo ferro (II) 5-metil-1,10-fenantrolina	Azul Claro	Vermelho	+1,02	H_2SO_4 1mol·L ⁻¹
Erioglaucina A	Azul Violeta	Amarelo Esverdeado	+0,98	H_2SO_4 0,5mol·L ⁻¹
Ácido difenilamino sulfônico	Vermelho Violeta	Incolor	+0,85	Ácido diluído ($<1 \times 10^{-3}$ mol·L ⁻¹)
Difenilamina	Violeta	Incolor	+0,76	Ácido diluído ($<1 \times 10^{-3}$ mol·L ⁻¹)
p-Etoxicrisoidina	Amarelo	Vermelho	+0,76	Ácido diluído ($<1 \times 10^{-3}$ mol·L ⁻¹)
Azul de metileno	Azul	Incolor	+0,53	Ácido 1mol·L ⁻¹
Índigo tetrassulfonato	Azul	Incolor	+0,36	Ácido 1mol·L ⁻¹
Fenosafranina	Vermelho	Incolor	+0,28	

Fonte: Skoog (2015, p. 497).

Como você pode observar no Quadro 4.1, existe uma classe de compostos orgânicos 1,10-fenantrolinas (ferroína) que formam complexos coloridos com ferro (II) e também com outros íons e que sofrem reação reversível de oxirredução:



Esses indicadores destacam-se e aproximam-se de um indicador ideal, pois: reagem de modo rápido e reversível, as soluções são estáveis e facilmente preparadas e a mudança de coloração é bem pronunciada.

Já um indicador específico é aquele que é usado apenas para um tipo de titulante e/ou analito em particular, por exemplo, as titulações de iodo que empregam como indicador uma suspensão de amido (β -amilose). Assim, em uma titulação redox que envolve iodo, sabe-se que o amido não reagirá com iodeto (I^-), permanecendo a solução com coloração incolor, mas reagirá com iodo (I_2) na forma de tri-iodeto (I_3^-) formando um complexo de cor azul intensa com estrutura helicoidal, indicando o ponto final da titulação a partir das espécies reduzidas e oxidadas do iodo. A α -amilose, que é bastante similar, também reage com o iodo formando um complexo vermelho, porém essa reação não é facilmente reversível, sendo mais interessante o emprego apenas da β -amilose. Semelhantes aos indicadores específicos, alguns sistemas de oxirredução apresentam características particulares, podendo ter o ponto de equivalência determinado pela própria mudança de coloração durante a volumetria redox, sem a necessidade do emprego de nenhum indicador, como é o caso das titulações envolvendo o permanganato, que quando reduzido muda de cor, como na reação: $\underbrace{\text{MnO}_4^-}_{\text{Violeta}} + 5 \text{e}^- \rightleftharpoons \underbrace{\text{Mn}^{+2}}_{\text{Incolor/róseo}}$.

Os pontos finais das titulações de oxirredução também podem ser determinados empregando-se métodos potenciométricos. A potenciometria utiliza eletrodos para efetuar medidas de diferença de potencial (ddp) na célula eletroquímica envolvida na volumetria. São necessários sempre dois eletrodos no sistema: (1) O eletrodo indicador, que de fato medirá a ddp do sistema e (2) O eletrodo de referência, que tem o objetivo de fornecer um potencial constante na célula, servindo de referencial para que seja possível efetuar essa medida:

eletrodo de referência	ponte salina	solução do analito	eletrodo indicador
E_{ref}	E_j		E_{ind}

Entre os eletrodos de referência mais utilizados estão o eletrodo de prata cloreto de prata ($\text{Ag}^\circ/\text{AgCl}$ ($\text{AgCl} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^- E^\circ = 0,2222\text{V}$)) e o eletrodo de calomelano, também denominado de eletrodo de mercúrio cloreto de mercúrio ($\text{Hg}^\circ/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ($\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^- E^\circ = 0,268\text{V}$)). Esses eletrodos geralmente ficam imersos em soluções saturadas de cloreto de potássio (KCl), fornecendo o potencial constante e também o potencial de junção líquida (ponte salina E_j) necessária para a correta medida da ddp do sistema.

Além dos eletrodos de referência, diversos eletrodos indicadores podem ser empregados em volumetrias de oxirredução, como apresentado no Quadro 4.2. Os mais utilizados são os eletrodos metálicos (classe zero), entre eles, os de platina, de paládio ou de ouro.

Quadro 4.2 | Tipos de eletrodos indicadores baseado em metais.

Tipo de eletrodo	Definição	Exemplo
Indicador metálico redox (eletrodo classe zero)	Eletrodo feito de um material inerte como platina, paládio ou ouro.	Um eletrodo de platina que serve como um local para a troca de elétrons entre Fe^{+3} e Fe^{+2} .
Eletrodo classe um	Eletrodo de metal em contato com uma solução que contém íon/s metálicos do mesmo elemento.	Um eletrodo de prata em uma solução que contenha Ag^+ .
Eletrodo classe dois	Eletrodo de metal em contato com um sal levemente solúvel desse metal e em uma solução contendo o ânion do sal.	Um fio de prata em contato com $\text{AgCl}_{(s)}$ e em uma solução que contém íons cloreto.
Eletrodo classe três	Eletrodo de metal em contato com um sal do íon metálico (ou um complexo desse íon metálico) e uma segunda reação acoplada, envolvendo um sal semelhante (ou complexo), com o íon metálico diferente.	Um fio de chumbo em contato com oxalato de chumbo insolúvel, que está em contato com uma solução contendo Ca^{+2} e também em contato com oxalato de cálcio insolúvel.

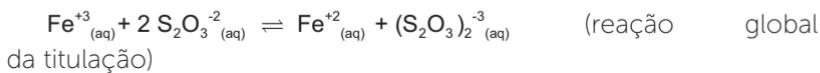
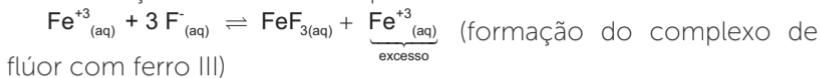
Fonte: Hage e Carr (2012, p. 353).

Desta forma, quando se emprega a potociometria (eletrodos que medem ddp) o ponto final da titulação é indicado no momento em que a variação do potencial medido for brusca. Além disso, com esse método é possível plotar um gráfico semelhante ao encontrado na Figura 4.6 e, também há a possibilidade de obter gráficos de primeira derivada, segunda derivada e gráfico de Gran, que facilitam a determinação do volume de equivalência com precisão.

Sem medo de errar

Você faz parte do corpo técnico da prefeitura de uma pequena cidade. Assim, seu segundo desafio é descrever um método analítico para a determinação de flúor (F^-) na água potável e verificar se a água testada encontra-se dentro dos parâmetros de potabilidade.

Você pode optar por descrever a volumetria redox de diversas formas, pois, muitas estratégias práticas podem ser adotadas, como sugestão, pode descrever uma titulação redox de retorno. Para isso, você terá que adicionar à amostra de água um excesso de solução padrão de ferro (III) (Fe^{+3}), que formará um complexo estável com o flúor da água (FeF_3 , $k_f = 10^{5.18}$). O excesso de ferro (III) pode ser titulado com uma solução padronizada de tiosulfato de sódio, na presença de um indicador específico para ferro, como é o caso da fenantolina, que mudará de cor indicando o ponto final da titulação. As reações e semirreações envolvidas no processo são:



do indicador)

Você também pode monitorar essa titulação empregando um eletrodo, por exemplo, de prata/cloreto de prata ($Ag^0/AgCl$) ou calomelano (Hg^0/Hg_2Cl_2), que são inertes, e determinariam o potencial da célula durante todo o processo redox. Com isso, seria possível plotar graficamente o volume de titulante adicionado versus o potencial (E) determinado na célula em cada um dos momentos da titulação e, por meio desse gráfico, você encontraria o volume de equivalência.

No teste descrito, você utiliza 500,0 mL de amostra de água "potável" e adiciona 5,00 mL de solução de cloreto de ferro (III) 0,01000 mol·L⁻¹ que reage com o flúor presente na água e forma um complexo estável. O excesso de ferro é titulado, em uma titulação

de retorno, com solução padrão de tiossulfato de sódio $0,01000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ e são gastos 9,20 mL dessa solução para atingir o ponto final da titulação.

Como primeiro passo, você deve determinar o número de mols de ferro (III) que foram adicionados e o número de mols de ferro que foram titulados. Sabendo que, ferro (III) reage em uma proporção de 1:2 com tiossulfato.

$$n_{\text{Fe}^{+3}\text{ adicionado}} = \frac{0,01000 \text{ mol}}{\text{L}} \cdot \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} \cdot 5,00 \text{ mL} = 5,00 \times 10^{-5} \text{ mols de Fe}^{+3}$$
$$n_{\text{Fe}^{+3}\text{ titulado}} = \frac{0,01000 \text{ mol}}{\text{L}} \cdot \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} \cdot 9,20 \text{ mL} \cdot \frac{1 \text{ mols de Fe}^{+3}}{2 \text{ mol de S}_2\text{O}_3^{-2}} = 4,60 \times 10^{-5} \text{ mols de Fe}^{+3}$$

Na sequência, é preciso calcular o número de mols de ferro que reagiram com o flúor e, assim, encontrar o número de mols de flúor na água. Lembrando que flúor reage com ferro na proporção 3:1.

$$n_{\text{Fe}^{+3}\text{ reagiram com F}^-} = 5,00 \times 10^{-5} - 4,60 \times 10^{-5} = 4,00 \times 10^{-6} \text{ mols de Fe}^{+3}$$
$$n_{\text{F}^-} = 4,00 \times 10^{-6} \text{ mols de Fe}^{+3} \cdot \frac{3 \text{ mols de F}^-}{1 \text{ mol de Fe}^{+3}} = 1,20 \times 10^{-5} \text{ mols de F}^-$$
$$[\text{F}^-] = \frac{1,20 \times 10^{-5} \text{ mols}}{500 \text{ mL}} \cdot \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} = 2,4 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

O valor obtido para a concentração em $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ pode ser convertido em $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, utilizando a massa molecular do fluoreto ($19,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$):

$$[\text{F}^-] = \frac{2,4 \times 10^{-5} \text{ mol}}{\text{L}} \cdot \frac{19,0 \text{ g}}{1 \text{ mol}} \cdot \frac{1000 \text{ mg}}{1 \text{ g}} = 0,456 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$$

Com isso, seria possível dizer que a água enviada tem os teores de flúor dentro do permitido pela legislação.

Avançando na prática

Determinação de ferro em medicamento para anemia

Descrição da situação-problema

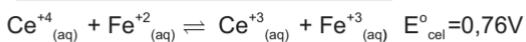
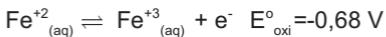
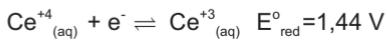
Em uma aula de biologia, o professor decidiu trabalhar o tema “doenças derivadas da deficiência ou do excesso de elementos químicos no organismo”. Entre as diversas doenças abordadas, uma das que gerou maior interesse nos alunos foi a anemia, especialmente pelo relato de uma das estudantes que descobriu recentemente a doença, e vem tomando medicamentos com a presença de ferro para suprir essa deficiência. Devido a repercussão

do tema, o professor de biologia pediu algumas dicas a você, que é professor de química da mesma escola, para aplicar em sala um experimento simples que determine a quantidade de ferro presente no medicamento da aluna. Você propôs um método empregando uma volumetria de oxirredução e utilizando potenciometria para identificar o ponto final da titulação. Para elaborar um plano de aula, você precisa descrever esse método volumétrico e qual o potencial indicado no eletrodo no ponto de viragem.

Resolução da situação-problema

Para descrever o método, você poderia começar explicando para o professor de biologia que, geralmente, os medicamentos indicados para o combate da anemia contêm ferro em sua composição na forma de sulfato ferroso (FeSO_4), que é melhor absorvido pelo organismo. Assim, o método proposto deverá ser um específico para a determinação de ferro (II) (Fe^{+2}).

Existem diversas maneiras de determinarmos quantitativamente o ferro presente nesse medicamento. Você poderia sugerir o emprego de uma titulação redox, em que teríamos como o analito o ferro (II) e como titulante uma solução padronizada de cério (IV) (Ce^{+4}), na qual as semirreações de redução e a reação global da titulação seriam:



O ponto de final da titulação seria indicado no eletrodo no potencial de 0,76 V, aproximadamente. Mas, se caso não houvesse a possibilidade de empregar eletrodo você também poderia sugerir o uso de um indicador específico para diferentes espécies de ferro, como é o caso da fenantrolina que forma complexos diferentes com o ferro (II) e o ferro (III), que além da distinção estrutural também tem uma diferença visual de cor: $\frac{(\text{phen})_3\text{Fe}^{+3} + \text{e}^- \rightleftharpoons (\text{phen})_3\text{Fe}^{+2}}{\text{Azul claro} \qquad \qquad \qquad \text{Vermelho}}$.

Assim, com certeza você ajudaria o professor de biologia e também os alunos a entenderem que o conhecimento é algo a ser partilhado pelas diversas disciplinas e não compartmentalizado.

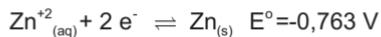
Faça valer a pena

1. Em uma farmácia de manipulação prepara-se diariamente um lote de Lugol, uma solução medicamentosa indicada para pacientes com problemas na tireoide, que é composto basicamente por uma mistura de iodo (I_2) e iodeto de potássio (KI). Então, para determinar os teores de iodo (I_2) desse medicamento poderia ser empregada uma titulação redox com uma solução padronizada de tiosulfato de sódio ($Na_2S_2O_3$).

Mas, qual seria o melhor indicador para a titulação redox de iodo descrita?

- a) Iodo.
- b) Permanganato.
- c) Amido.
- d) Fenantrolina.
- e) Essa titulação não tem indicador, portanto, emprega-se potenciometria.

2. Um estudante de química montou uma célula eletroquímica empregando as semirreações de cobre e zinco que seguem:

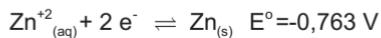


Após algum tempo, essa célula entrou em equilíbrio químico.

Qual será o potencial dessa célula eletroquímica no equilíbrio químico?

- a) +1,100 V.
- b) -0,426 V.
- c) -1,100 V.
- d) +0,426 V.
- e) 0,000 V.

3. Um dos fatores que devem ser considerados ao montarmos uma célula eletroquímica são os valores da energia livre de Gibbs padrão (ΔG°). Desta forma, considere as semirreações que seguem:



E a constante de Faraday igual a $9,6485 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ ou $9,6485 \times 10^4 \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Qual será o valor de ΔG° para essa célula?

- a) $-2,12 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- b) $+2,12 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- c) $-1,06 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- d) $8,22 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- e) $-8,22 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Seção 4.3

Aspectos práticos da volumetria de oxirredução

Diálogo aberto

Alguma vez você já viu um rio poluído e/ou sem vida? Mesmo que você nunca tenha visto esse tipo de degradação ambiental, com certeza, em algum momento já deve ter discutido os impactos que tal poluição causa ao meio ambiente. Dentre os diversos eventos que causam impactos ambientais negativos, algo bastante preocupante é a poluição hídrica, que é um grave problema enfrentado em nosso país. Existem diversas maneiras de promovermos uma intervenção ambiental e recuperação dessas áreas degradadas, porém, antes da realização dessas intervenções, teremos, primeiro, que avaliar e monitorar o ambiente, só assim, será possível mensurar as extensões dos problemas e traçar diagnósticos. Assim, uma das maneiras de monitorarmos a degradação ambiental é empregando a química analítica quantitativa, especialmente a volumetria de oxirredução.

Neste mesmo sentido caminha seu próximo desafio. Lembre-se que você atua na prefeitura de uma pequena cidade e tem a tarefa de melhorar a qualidade da água fornecida para regiões carentes de tal recurso. Um dos meios de melhorarmos a qualidade da água disponível à captação seria monitorando e reduzindo a DQO (demanda química de oxigênio) das águas descartadas (efluentes). Você poderá encontrar valores de referência para demanda bioquímica de oxigênio (DBO) de no máximo $120 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ em águas residuais na resolução CONAMA no.430/2011 (BRASIL, 2011). Esse parâmetro é muito parecido com a DQO, com a diferença que, a análise de DBO é feita empregando-se microrganismos oxidantes e determina apenas a matéria orgânica biodegradável, já a análise de DQO pode ser feita empregando-se, por exemplo, um método redox que determine a matéria orgânica biodegradável e a não biodegradável. Assim, sua tarefa será verificar qual volumetria de oxirredução seria a mais adequada para a determinação de DQO em águas descartadas pela população da cidade em seus rios. Quais as volumetrias redox que poderiam ser empregadas nesse caso? Qual delas seria a melhor e por quê?

As próximas páginas contribuirão na resolução da sua tarefa. Assim, nessa seção serão abordados aspectos complementares das volumetrias de oxirredução (redox), entre eles, os agentes redutores e oxidantes, muito importantes para essas volumetrias, e algumas titulações redox específicas, como as que empregam permanganato, cerato, dicromato e iodo. Vamos estudar e resolver esse desafio?

Bom trabalho!

Não pode faltar

As volumetrias de oxirredução constituem um método analítico clássico, que se baseia nas reações de oxidação e redução, ou seja, nas reações que envolvem transferências de elétrons. Apesar de parecer um método muito simples e que pode ser aplicado todas as vezes que o analito sofre um processo redox, alguns fatores críticos devem ser cuidadosamente observados e executados antes da análise, como o pré-tratamento da amostra, o preparo e a padronização das soluções utilizadas na análise.

O pré-tratamento da amostra é um processo em que o analito pode ser reduzido ou oxidado antes da titulação, sendo imprescindível nos casos em que o mesmo não se encontra em um único estado de oxidação na matriz. Também pode ser utilizado para situações em que o analito encontra-se em um mesmo estado de oxidação, porém, é mais fácil realizar sua determinação em outro estado de oxidação. Assim, se algum analito estiver presente em um estado de oxidação mais elevado esse estado deve ser antes reduzido por um processo de pré-tratamento da amostra chamado pré-redução (HAGE & CARR, 2012).



Exemplificando

Imagine que um analista precisa determinar a quantidade de ferro (**Fe**) presente na água de determinado lago. Porém, no lago tem-se a presença de ferro em dois estados de oxidação: ferro (II) (Fe^{+2}) e ferro (III) (Fe^{+3}). A volumetria redox proposta, empregando-se cério (IV), determina apenas a espécie de ferro (II), mas o interesse do analista é na quantidade de ferro total. Assim, faz-se necessário reduzir todo o ferro (III) a ferro (II) antes de prosseguir com a titulação.

Para auxiliar no processo de pré-tratamento da amostra podemos empregar tanto agentes redutores, se houver necessidade de reduzir o estado de oxidação das espécies, quanto agentes oxidantes, se a necessidade for de aumentar o estado de oxidação das espécies (oxidar). Denominamos esses reagentes auxiliares de pré-redutores e pré-oxidantes, respectivamente. Mas, é preciso ter o cuidado de remover todo o excesso de reagente auxiliar antes de iniciar a titulação, para que este não interfira na análise.

Entre os redutores mais amplamente empregados temos o redutor de Jones (ou redutor de zinco), que contém zinco amalgamado, e o redutor de Walden (ou redutor de prata), que contém granulados de prata metálica. A escolha de um desses redutores dependerá da análise proposta, pois o redutor de zinco apresenta a vantagem de ser um agente redutor mais forte e o redutor de prata de ser mais seletivo, como pode ser observado na Tabela 4.1. Ambos podem ser empregados utilizando-se uma coluna de redução (aparência semelhante a uma bureta) ou então podem ser adicionados à amostra e retirados por filtração.

Tabela 4.1 | Comparação dos redutores de Jones e Walden em pré-tratamentos de amostra.

Substância química	Produto reduzido	
	Redutor de Jones	Redutor de Walden
Ag^+	Ag°	Não aplicável
CrO_4^{-2}	Cr^{+2}	Cr^{+3}
Cu^{+2}	Cu°	CuCl_3^{-2}
Fe^{+3}	Fe^{+2}	Fe^{+2}
MnO^{-4}	Mn^{+2}	Mn^{+2}
MoO_4^{-2}	Mo^{+3}	Mo^{+3}
Ti^{+4}	Ti^{+3}	Sem redução
UO_2^{+2}	$\text{U}^{+3} / \text{U}^{+4}$	U^{+4}
VO_3^-	V^{+2}	VO^{+2}

Fonte: Hage e Carr (2012, p. 369).

Outros redutores que podem ser empregados no pré-tratamento da amostra são o sulfeto de hidrogênio (H_2S), o ácido sulfuroso (H_2SO_3) - que tem o seu excesso removido da solução por ebulição -, e também o cloreto estanhoso (SnCl_2) - o qual tem seu excesso eliminado posteriormente pela oxidação do Sn^{+2} com cloreto de mercúrio (HgCl_2), formando Sn^{+4} e $\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(\text{s})}$, que é insolúvel e pode ser removido por filtração.

Já como reagentes oxidantes podemos citar: o bismutato de sódio (NaBiO_3) e o dióxido de chumbo (PbO_2) que podem ser removidos por filtração; o periodato de potássio (KIO_4) que pode ser removido após a precipitação com mercúrio $\text{Hg}_5(\text{IO}_6)_2$ seguida de filtração; e, também, o persulfato de potássio ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, usando o Ag^+ como catalisador); o ozônio (O_3) e o peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Estes dois últimos devem ter seus excessos eliminados após o aquecimento da solução.

Atenção

Vale ressaltar que, o intuito de uma volumetria redox também pode ser determinar apenas uma das espécies em uma amostra. Se esse for o caso, não será necessário empregar um processo de pré-tratamento. Sendo este um grande diferencial da volumetria redox, possibilitando a realização de especiação, ou seja, identificar apenas uma espécie em uma amostra.

Além da etapa de pré-tratamento da amostra, temos de nos atentar também ao preparo e padronização dos diversos titulantes redox empregados em uma volumetria de oxirredução. Assim, alguns titulantes redox são padrões primários, não sendo necessária padronização, como, por exemplo, a dicromatometria, que emprega dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), que pode ser preparado a partir do sal puro de dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$). Porém, nas análises de permanganimetria, as soluções de permanganato (MnO_4^-) e, também de tiossulfato ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) deverão ser previamente padronizadas com soluções padrão de tri-iodeto de potássio ou dicromato de potássio, pois, suas formas sólidas não têm pureza e estabilidade adequadas a um padrão primário. Além disso, as soluções de permanganato são instáveis e devem ser preparadas, padronizadas e utilizadas no mesmo dia, pois o permanganato é capaz de oxidar a água.



Em uma volumetria de oxirredução o analito precisa estar em um único estado de oxidação.

Existem também, algumas titulações clássicas empregadas em volumetrias redox, são elas: (1) Cerimetria, titulações com cerato (Ce^{+4}); (2) Permanganimetria, titulações com permanganato (MnO_4^-); (3) Dicromatometria, titulações com dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$); e (4) Iodimetria e Iodometria, titulações com tri-iodeto (I_3^-), de modo direto e indireto, respectivamente. A escolha de uma dessas titulações dependerá da força do analito, da velocidade de reação, da estabilidade, do custo e da disponibilidade de um indicador adequado.



Atenção

É comum encontrarmos as duas denominações: iodimetria e iodometria, para as titulações em que o iodo é o agente oxidante. Mas, vale ressaltar que cada uma delas indica um aspecto diferente no processo de titulação. Assim, iodimetrias são as volumetrias que empregam o iodo em titulações diretas e iodometrias são as volumetrias que empregam outras espécies de iodo, como, por exemplo, iodeto de sódio (NaI), onde o iodo gerado é titulado, em uma titulação de retorno com tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), que é um agente redutor.

As titulações que empregam o cerato (Ce^{+4}) como titulante são utilizadas especialmente na determinação de ferro (II) (Fe^{+2}). O cério (IV) é um agente oxidante forte, que tem a tendência em sofrer redução perdendo um elétron: $\text{Ce}^{+4} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ce}^{+3}$ $E^\circ_{\text{red}} = 1,44 \text{ V}$ ($1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$).

Soluções padrão de cério (IV) podem ser obtidas a partir do padrão primário de nitrato de amônio cerico ($(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$) e devem ser preparadas em um meio ácido (geralmente, H_2SO_4 de $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), isso porque, o cério em meio neutro ou básico pode formar hidróxido de cério insolúvel (Ce(OH)_4) (HAGE & CARR, 2012).

O ponto final de uma titulação entre cério (IV) e ferro (II) pode ser identificado a partir de uma coloração vermelhada advinda do emprego de ferroína ou 1,10-fenantrolina como indicador. As espécies de cério (IV) e (III) não podem ser empregadas diretamente

na indicação do ponto final, pois, estas apresentam colorações muito semelhantes, laranja e amarela, respectivamente, o que impossibilita a visualização apreciável da mudança de coloração do meio. Mas, medidas potenciométricas também são amplamente utilizadas na identificação do ponto final desse tipo de titulação.

O permanganato de potássio é conhecido por sua coloração intensamente púrpura e pode ser usado como titulante em volumetrias redox. O manganês no permanganato (MnO_4^-) está em seu estado de oxidação mais elevado (+7), fazendo com que este se torne um bom agente oxidante, amplamente utilizado em processos industriais, sínteses orgânicas e análises químicas.

O número de elétrons transferidos na redução do permanganato, assim como o produto formado, dependerá do pH do meio onde esta ocorrerá. Em um meio ácido, observa-se a ocorrência da seguinte reação: $\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{+2} + 4 \text{H}_2\text{O}$ $E^\circ_{\text{red}} = 1,51 \text{ V}$, sendo formado o produto reduzido de permanganato Mn^{+2} , que tem coloração levemente rósea, quase incolor, e movimentando-se 5 elétrons. Já em um pH alcalino, observa-se a ocorrência da seguinte reação: $\text{MnO}_4^- + 4 \text{H}^+ + 3 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{MnO}_{2(\text{s})} + 2 \text{H}_2\text{O}$. Com essa reação ocorre a formação do produto insolúvel MnO_2 , de coloração marrom-preto, e movimentando-se 3 elétrons.



Dica

Titulações que empregam permanganato costumam ser executadas em meio fortemente ácido (por exemplo, em H_2SO_4 1 mol·L⁻¹) para evitar a formação de $\text{MnO}_{2(\text{s})}$, ou outras espécies como Mn^{+3} , Mn^{+4} ou Mn^{+5} .

Uma grande vantagem no emprego de permanganato em uma titulação redox é que este não precisará de um indicador colorimétrico, pois o próprio permanganato muda de coloração durante a titulação, passando de púrpura para violeta clara (quase rósea), indicando o ponto final da titulação. Mas, apesar dessa grande vantagem, deve-se ressaltar que as soluções de permanganato são instáveis, precisam ser preparadas no dia da análise e devem ser armazenadas em frascos escuros, além de necessitarem de padronização, geralmente feita com sulfato ferroso amoniacial.

Assim, o permanganato e o cério (IV) podem ser empregados de formas semelhantes em análise química, ficando a critério

do analista a escolha do titulante. No Quadro 4.3 é possível observar algumas aplicações dessas soluções na determinação de alguns analitos.

Quadro 4.3 | Algumas aplicações de soluções de permanganato e de cério (IV).

Analito	Semirreação	Condições
Sn	$\text{Sn}^{+2} \rightleftharpoons \text{Sn}^{+4} + 2 \text{e}^-$	Pré-redução com Zn.
H_2O_2	$\text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{O}_{2(\text{g})} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$	Análise direta.
Fe	$\text{Fe}^{+2} \rightleftharpoons \text{Fe}^{+3} + \text{e}^-$	Pré-redução com reagente de Jones, Walden ou SnCl_2 .
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2 \text{CO}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$	Análise direta.
Mg, Ca, Zn, Co, Pb e Ag	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2 \text{CO}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$	Adiciona-se excesso de oxalato, formando oxalatos metálicos insolúveis que podem ser retrotitulados.

Fonte: Skoog (2015, p. 514).

Além de cério (IV) e permanganato, o dicromato também pode ser usado como titulante em uma volumetria redox. O dicromato é um excelente agente oxidante, pois o cromo está em seu estado de oxidação mais elevado (+6), tendo a tendência de sofrer redução. Essa reação de redução também dependerá do pH do meio. Sendo assim, o ideal é que seja utilizada em meio ácido, pois assim, forma-se o íon Cr^{+3} solúvel, como mostrado na reação: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{Cr}^{+3} + 7 \text{H}_2\text{O}$ $E_{\text{red}}^\circ = 1,33\text{V}$. Em soluções básicas ou neutras pode-se formar o sólido insolúvel óxido de cromo (III) (Cr_2O_3), que tem coloração verde ou, então, ocorre a conversão do dicromato em cromato (CrO_4^{2-}), como na reação: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 2 \text{OH}^- \rightleftharpoons 2 \text{CrO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$. Além disso, a semirreação de redução do dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) a cromo (III) (Cr^{+3}) é única, quando comparada às demais semirreações empregadas em titulações redox, isso porque 1 mol de dicromato produz 2 mols de cromo (III) após a redução.

Uma solução padrão de dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) pode ser preparada a partir da dissolução do sal de dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, padrão primário) em água, na presença de ácido sulfúrico

H_2SO_4 1 mol·L⁻¹ e, se mantida em recipiente fechado, poderá ser utilizada durante meses, devido a sua estabilidade. Mas, vale lembrar que é preciso tomar cuidado ao manipular o cromo (IV) presente no dicromato, pois ele está listado como carcinogênico e perigoso para o meio ambiente.

A aplicabilidade das soluções de dicromato em química analítica é diversa, mas, tratando-se especialmente das titulações redox, diversos analitos podem ser determinados a partir desse reagente, como, por exemplo, diversos compostos orgânicos, como álcool etílico e matéria orgânica dissolvida. Sendo assim, uma das determinações mais importantes do dicromato como agente oxidante é a da demanda química de oxigênio (DQO). A DQO é um parâmetro ambiental importantíssimo, que visa determinar a quantidade de matéria orgânica (compostos orgânicos) presente em águas residuais. Sua relevância deve-se ao fato de que, quando um composto orgânico é descartado em um rio, por exemplo, a tendência é que este seja oxidado principalmente a gás carbônico e água, empregando-se como agente oxidante dessa reação o oxigênio gasoso (O_2) dissolvido na água do rio. Em decorrência, por ter sido consumido esse oxigênio no processo de oxidação da matéria orgânica, os peixes e demais organismos aquáticos, que precisariam do oxigênio para a respiração, ficarão sem essa molécula vital, gerando a morte desse rio. Por isso, se a DQO de um esgoto for muito alta, esta deverá ser reduzida a um ponto de não causar danos a esse rio.



Refletir

Qual seria a importância de um método analítico determinar compostos orgânicos, como, por exemplo, matéria orgânica?

Apesar de o dicromato apresentar uma coloração alaranjada e o cromo (III) uma coloração verde, estas cores não são suficientemente intensas a ponto de não ser necessário o emprego de um indicador. Sendo assim, o ponto final dessas titulações pode ser indicado determinando-se o seu potencial, com auxílio de um eletrodo ou empregando-se o ácido difenilaminossulfônico que muda de violeta (forma oxidada do indicador) para incolor (forma

reduzida indicador). Portanto, observa-se a mudança de verde para violeta em uma titulação direta empregando dicromato.

Diferente dos três oxidantes fortes apresentados, o iodo (I_3^-) também pode ser empregado como reagente em titulações redox, porém, este é utilizado como um agente oxidante fraco, como mostrado na reação: $I_3^- + 2 e^- \rightleftharpoons 3 I^-$ $E^\circ_{red} = 0,536\text{ V}$. Por isso, sua aplicação é limitada à determinação de alguns redutores fortes, o que o torna especial, por ser um reagente mais seletivo do que os demais estudados. Além disso, é possível executar essas titulações em praticamente qualquer pH, não sendo necessário esse controle.



Lembre-se

O iodo, na forma I_2 , tem uma baixa solubilidade em água (aproximadamente $1,1 \times 10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), mas essa solubilidade pode ser aumentada ao reagir o iodo (I_2) com iodeto (I^-), formando o tri-iodeto (I_3^-), que é altamente solúvel, como mostrado na reação: As . Portanto, é o tri-iodeto (I_3^-) que é empregado nas volumetrias redox.

Outra diferença e peculiaridade de uma titulação que envolve iodo é que esta não costuma ser acompanhada por medições de potencial. Isso porque, o iodo tem disponível um indicador sensível e reversível para suas titulações, que é o amido, mais especificamente, a molécula de β -amilose, que na presença do íon de tri-iodeto (I_3^-) forma um complexo em espiral, com uma intensa coloração azul, indicando visualmente o ponto final da titulação.

As soluções de iodo deverão ser preparadas e padronizadas no dia da análise, pois estas são instáveis, devido, especialmente, a volatilidade do iodo, a oxidação da solução pelo oxigênio do ar e também por essa solução atacar a maioria frascos feitos por materiais orgânicos. Assim, a padronização de soluções empregadas em titulações iodométricas são feitas utilizando-se uma solução padrão de tiossulfato ($S_2O_3^{2-}$, geralmente padronizado com dicromato). Nessa reação, o tri-iodeto (I_3^-) reage com o tiossulfato ($S_2O_3^{2-}$) formando iodeto (I^-) e tetrationato ($S_4O_6^{2-}$), como descrito na reação: $I_3^- + 2 S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons 3 I^- + S_4O_6^{2-}$. Assim, após a padronização, o iodo pode ser empregado como agente oxidante na determinação de alguns analitos. Exemplos destes métodos estão dispostos no Quadro 4.4.

Quadro 4.4 | Algumas aplicações de iodo em análises volumétricas de oxirredução.

Analitos	Semirreações
As	$\text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{AsO}_4 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$
Sb	$\text{H}_3\text{SbO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{SbO}_4 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$
Sn	$\text{Sn}^{+2} \rightleftharpoons \text{Sn}^{+4} + 2 \text{e}^-$
H_2S	$\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{S}_{(\text{s})} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$
SO_2	$\text{SO}_3^{-2} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SO}_4^{-2} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$
$\text{S}_2\text{O}_3^{-2}$	$2 \text{S}_2\text{O}_3^{-2} \rightleftharpoons \text{S}_4\text{O}_6^{-2} + 2 \text{e}^-$
N_2H_4	$\text{N}_2\text{H}_4 \rightleftharpoons \text{N}_{2(\text{g})} + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^-$
Ácido ascórbico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$)	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6 \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$

Fonte: Skoog (2015, p. 519).



Dica

Durante a titulação tri-iodeto com o tiossulfato, deve-se adicionar o amido (indicador) somente quando esta estiver próxima ao seu ponto final. Isso porque a adição antecipada do amido expõe o mesmo a uma alta concentração de tri-iodeto, que produzirá o complexo espiral azul, protegendo o tri-iodeto e diminuindo a sua taxa de reação com o tiossulfato e levando a um erro na detecção do ponto final. Em vez disso, o amido deve ser adicionado quando a cor amarela proveniente do iodo esmaecer, indicando que a maior parte do iodo já foi titulada com o tiossulfato.

Além das análises diretas, dispostas na Tabela 4.4, que empregam iodo diretamente no processo de titulação, o iodo também é utilizado em diversos métodos indiretos, que fazem uso do excesso de uma solução padrão de iodo. Este processo de titulação se dá titulando esse iodo em excesso com outra solução padrão, determinando-se indiretamente o analito. Para isso, adiciona-se um excesso conhecido de tri-iodeto a uma amostra que contém uma substância capaz de oxidar o iodeto para formar o iodo. Na sequência, o iodo formado é titulado com o tiossulfato padronizado, utilizando-se o amido como indicador. Alguns analitos que podem ser determinados dessa forma são: o peróxido de hidrogênio

(H_2O_2), o ozônio (O_3), o hipoclorito (ClO), o iodato (IO_3^-), o bromato (BrO_3^-), o ferro (III) (Fe^{+3}), o bromo (Br_2), o permanganato (MnO_4^-), o dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) e o cerato (Ce^{+4}). Um exemplo do emprego do iodo, também de modo indireto, é na análise de gorduras insaturadas, para isso, adiciona-se um excesso conhecido de iodo às gorduras, que sofrem a adição deste elemento nas duplas ligações carbono-carbono, da seguinte maneira: $\text{I}_2 + \text{R-CH=CH-R} \rightarrow \text{R-CHI-CHI-R}$, e os mols de iodo em excesso são titulados empregando-se uma solução padrão de tiossulfato.

Outra aplicação bastante abrangente das titulações envolvendo iodo foi desenvolvida em 1935 pelo químico alemão Karl Fischer (1901-1958) e é aplicada na maior parte dos laboratórios de rotina até hoje. O intuito do método de Karl Fischer é determinar a quantidade de água presente em diversas amostras, como alimentos, medicamentos, produtos domésticos, entre outros.



Pesquise mais

Você pode aprender mais sobre o iodo e suas inúmeras aplicações, como, por exemplo, o método de Karl Fischer, no artigo da revista *Química Nova na Escola*, v. 35, no 4, p. 297-298, de novembro de 2013, no qual os autores explicam mais sobre todas as potencialidades desse maravilhoso elemento químico. O artigo está disponível em: <http://qnesc.sbn.org.br/online/qnesc35_4/12-EQ-16-11.pdf>. Acesso em 19 jan. 2018.

Sem medo de errar

Lembre-se que você atua na prefeitura de uma pequena cidade e tem a tarefa de melhorar o acesso e a qualidade da água para populações carentes de tal recurso. Sabendo que um modo de fiscalizar a poluição dos rios é monitorando a DQO (demanda química de oxigênio) dos efluentes, sua tarefa é definir qual a melhor volumetria de oxirredução que pode ser empregada para determinar a DQO nas águas descartadas nos rios da cidade.

Para resolver o seu desafio, você pode começar estudando as diferentes volumetrias de oxirredução, como, por exemplo: (1) Cerimetria, titulações com cerato (Ce^{+4}); (2) Permanganometria, titulações com permanganato (MnO_4^-); (3) Dicromatometria, titulações

com dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$); e (4) Iodimetria e Iodometria, titulações com tri-iodeto (I_3^-), de modo direto e indireto, respectivamente.

Na sequência, você poderá avaliar qual delas é a mais adequada para as determinações de DQO. Sabe-se que as titulações envolvendo iodo não seriam adequadas, pois, o iodo tem um baixo poder oxidante, não viabilizando a oxidação de todos os compostos orgânicos que compõem a DQO. Porém, para escolher entre os outros três métodos viáveis, com cério, permanganato e dicromato você deverá optar pelo que é capaz de oxidar o maior número de compostos orgânicos. Por isso, o dicromato é preferido para essa finalidade, pois este é mais eficaz em oxidar uma ampla gama de compostos orgânicos em água.

A análise deverá ser executada em duas etapas, sendo a primeira a adição de excesso conhecido de dicromato, preparado em meio ácido (H_2SO_4 1 mol·L⁻¹), que oxidaria toda a matéria orgânica presente no efluente como na reação: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 2 \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 16 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{CO}_2 + 11 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{Cr}^{3+}$. Depois, determina-se a quantidade de dicromato que reagiu com a amostra, executando-se uma titulação do dicromato em excesso com uma solução padrão de ferro (II) (Fe^{+2}) (titulação de retorno), como na reação: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6 \text{Fe}^{+2} + 14 \text{H}^+ \rightarrow 6 \text{Fe}^{+3} + 2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$.

Esse tipo de análise e titulação é amplamente empregada em química ambiental. Pois o ferro (II), neste caso, age como agente redutor e o dicromato como agente oxidante, viabilizando a volumetria redox.

Avançando na prática

Volumetria redox em um contexto escolar.

Descrição da situação-problema

Você, atualmente, é professor de química de uma escola pública. E em suas últimas aulas vem trabalhando com seus alunos a temática da relação entre os fármacos e a química, conversando sobre os aspectos orgânicos, inorgânicos, toxicológicos e analíticos. Com a ideia de aplicar uma ferramenta pedagógica diferente e também de contextualizar adequadamente a química analítica, você deverá

propor um experimento envolvendo volumetria de oxirredução empregando um fármaco para que assim possa tornar sua aula mais atrativa, investigativa e visual.

Resolução da situação-problema

Pensando nas diversas volumetrias de oxirredução, você poderá propor o desenvolvimento de um experimento para a determinação da quantidade de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) na água oxigenada (antisséptico), utilizando como titulante o permanganato de potássio (fármaco usado no tratamento da catapora). Neste caso, o próprio permanganato funcionaria como indicador colorimétrico, não sendo necessário outros reagentes. Assim, você transformaria a sua aula tradicional em uma aula investigativa e, além disso, envolveria todos os alunos tanto no tema de volumetria de oxirredução, quanto no estudo dos fármacos. Vale ressaltar que o permanganato de potássio pode ser adquirido na forma de comprimidos previamente pesados.

Faça valer a pena

1. Um analista precisava determinar os teores totais de ferro presentes em uma amostra de sangue. Para isso, ele decidiu empregar uma volumetria de oxirredução. Porém, antes de executar o processo de titulação redox, o analista percebeu que seria importante efetuar uma etapa de pré-tratamento dessa amostra, a fim de garantir que todo o ferro analisado estaria, na amostra, apenas na forma de ferro (II) (Fe^{+2}).

Qual dos reagentes, a seguir, seria adequado ao pré-tratamento dessa amostra?

- a) Redutor de Jones para reduzir o Fe^{+3} a Fe^{+2} .
- b) Redutor de Walden para reduzir o Fe^{+2} a Fe^{+3} .
- c) Peróxido de hidrogênio para reduzir o Fe^{+3} a Fe^{+2} .
- d) Dióxido de chumbo para oxidar Fe^{+2} a Fe^{+3} .
- e) Peróxido de hidrogênio para oxidar o Fe^{+3} a Fe^{+2} .

2. As volumetrias de oxirredução são métodos analíticos clássicos, que se baseiam nas reações de oxirredução, ou seja, nas reações que envolvem transferências de elétrons. Assim, essas reações sempre ocorrem em pares, nos quais se tem um agente oxidante (sofre redução) e um agente redutor (sofre oxidação). Um exemplo específico de uma volumetria redox é a permanganometria, que pode ser empregada para determinar os teores de diversos analitos, como, por exemplo, do peróxido de hidrogênio.

Dentre as reações que seguem, qual delas participará de uma volumetria de oxirredução denominada permanganometria?

- a) $\text{Ce}^{+4} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ce}^{+3}$ $E_{\text{red}}^{\circ} = 1,44 \text{ V}$.
- b) $\text{I}_3^- + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons 3 \text{I}^-$ $E_{\text{red}}^{\circ} = 0,536 \text{ V}$.
- c) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2} + 14 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{Cr}^{+3} + 7 \text{H}_2\text{O}$ $E_{\text{red}}^{\circ} = 1,33 \text{ V}$.
- d) $\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{+2} + 4 \text{H}_2\text{O}$ $E_{\text{red}}^{\circ} = 1,51 \text{ V}$.
- e) $\text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O}$ $E_{\text{red}}^{\circ} = 1,78 \text{ V}$.

3. Uma amostra de alimento é preservada por mais tempo quando está ausente de moléculas de água. Isso porque a água pode agir como um vetor de proliferação e disseminação fungos e bactérias. Por esse motivo, alimentos desidratados costumam durar muito mais tempo do que os mesmos alimentos que têm a presença de água.

Assim, pensando que a determinação da quantidade de água em alguns alimentos é essencial para definir os prazos de validade dos mesmos, veja qual, dos agentes oxidantes a seguir, poderia ser empregado nessa determinação?

- a) Cerato.
- b) Dicromato.
- c) Permanganato.
- d) Iodo.
- e) Não seria necessário um agente oxidante, mas sim um redutor.

Referências

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. CONAMA no 357, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. **Diário oficial de União** – 16/05/2011. Disponível em: <www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>. Acesso em 20 jan. 2017.

_____. Ministério da Saúde. Portaria no. 2.914, de 12 de dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. **Diário oficial de União** – 14/12/2011. Disponível em: <http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html>. Acesso em 28 dez. 2017.

HAGE, David S.; CARR, James D. **Química analítica e análise quantitativa**. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2012.

MORIOKA, Raquel M.; SILVA, Roberto R da. A atividade de penhor e a **Química. Quím. Nov. Esc.**, v. 34, n. 3, 111-117, 2012. Disponível em: <http://qnesc.sbj.org.br/online/qnesc34_3/02-QS-81-11.pdf>. Acesso em 27 dez. 2017.

SANTOS, Vanessa M.; AFONSO, Júlio C. Iodo. **Quím. Nov. Esc.**, v. 35, n. 4, p. 297-298, 2013. Disponível em: <http://qnesc.sbj.org.br/online/qnesc35_4/12-EQ-16-11.pdf>. Acesso em 19 jan. 2018.

SKOOG, Douglas A. et al. **Fundamentos de química analítica**. 9. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2015.

TERRA, Juliana; ROSSI, Adriana V. O desenvolvimento da análise volumétrica e algumas aplicações atuais. **Quím. Nov.**, v. 28, n. 1, 166-171, 2005. Disponível em: <www.scielo.br/pdf/qn/v28n1/23056>. Acesso em 28 dez. 2017.

ISBN 978-85-522-0692-7



9 788552 206927 >