



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

Química Analítica Experimental

**Disciplinas: QMC 5326, QMC5307
Curso de: Graduação em Farmácia
Ciência e Tecnologia de Alimentos
Semestre: 2013.2**

MASSA MOLAR (g mol⁻¹)

AgBr	187,77	H ₂ C ₂ O ₄ .2H ₂ O	126,07	NaBr	102,89
AgCl	143,32	HCCOH	46,03	NaCN	49,01
AgI	234,77	CH ₃ COOH	60,05	NaCl	58,44
AgNO ₃	169,87	CHCl ₂ COOH	128,94	NaF	41,99
AgSCN	165,95	(HO ₂ CCH ₂) ₂ C(OH)CO	192,13	NaHCO ₃	84,01
		₂ H			
Al(C ₉ H ₆ NO) ₃	459,44	C ₂ H ₄ O ₂ (COOH) ₂	150,09	NaH ₂ PO ₄	119,98
AlCl ₃	133,34	H ₂ O	18,02	NaNO ₂	69,00
Al(NO ₃) ₃	213,00	H ₂ O ₂	34,01	NaOCl	74,44
Al(OH) ₃	78,00	H ₂ SO ₄	98,08	NaOH	40,00
Al ₂ O ₃	101,97	H ₃ BO ₃	61,83	NaC ₂ H ₃ O ₂	82,03
As ₂ O ₃	197,84	H ₃ PO ₄	98,00	Na ₂ B ₄ O ₇	201,22
As ₂ O ₅	229,84	HgCl ₂	271,50	Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O	381,37
				O	
BaCl ₂	208,24	Hg ₂ Cl ₂	472,09	Na ₂ CO ₃	105,99
BaCl ₂ .2H ₂ O	244,27	KBr	119,00	Na ₂ C ₂ O ₄	134,00
BaCrO ₄	253,32	KCN	65,12	Na ₂ HPO ₄	141,96
BaO	153,34	KCl	74,55	Na ₂ H ₂ Y.2H ₂ O	
BaSO ₄	233,39	KHC ₈ H ₄ O ₄ (KHF)	204,22	Y = EDTA	372,24
Ba ₃ (PO ₄) ₂	601,93	KH(IO ₃) ₂	389,91	Na ₂ SO ₃	126,04
C ₂ H ₅ OH	46,07	KH ₂ PO ₄	136,09	Na ₂ SO ₄	142,04
C ₆ H ₁₂ O ₆ glucose	180,16	KI	166,00	Na ₂ S ₃ O ₃	158,11
CO(NH ₂) ₂ uréia	60,06	KIO ₃	214,00	Na ₂ S ₂ O ₃ .5H ₂ O	248,19
CO ₂	44,01	KmnO ₄	158,03	Na ₃ PO ₄	163,94
CaCO ₃	100,09	KNO ₃	101,10	NiCl ₂	129,62
CaC ₂ O ₄	128,10	KOH	56,11	NiSO ₄ . 7H ₂ O	280,77
CaC ₂ O ₄ .H ₂ O	146,11	KSCN	97,18	Ni(C ₄ H ₇ O ₂ N ₂) ₂	288,94
CaCl ₂	110,98	K ₂ Cr ₂ O ₇	294,18	Pb(NO ₃) ₂	331,21
CaO	56,08	K ₂ HPO ₄	174,18	PbSO ₄	303,26
CaSO ₄	136,14	KH ₂ PO ₄	136,08	P ₂ O ₅	141,95
CuCl ₂	134,45	Li ₂ SO ₄	109,95	SO ₂	64,06
CuO	79,55	MgCO ₃	84,31	SO ₃	80,06
CuSO ₄	159,61	Mg(OH) ₂	58,31	Sb ₂ S ₃	339,70
Fe(NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂ .6H ₂ O	392,14	MgCl ₂	95,21	SnCl ₂	189,62
FeO	71,85	MgSO ₄	120,37	SnO ₂	150,71
FeSO ₄	151,91	Mg ₂ P ₂ O ₇	222,55	Th(IO ₃) ₄	931,65
Fe ₂ O ₃	159,69	MnO ₂	86,94	ThO ₂	264,04
Fe ₂ (SO ₄) ₃	399,88	NH ₃	17,03	TiO ₂	79,88
Fe ₃ O ₄	231,54	NH ₄ HF ₂	57,04	Tl ₂ CrO ₄	524,76
HCl	36,46	NH ₄ Cl	53,49	U ₃ O ₈	842,08
HClO ₄	100,46	NH ₄ NO ₃	80,04	V ₂ O ₅	181,88
HNO ₃	63,01	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ .2H ₂ O	160,13	ZnCO ₃	125,40
(HOCH ₂) ₃ CNH ₂	121,14	(NH ₄) ₂ Ce(NO ₃) ₆	548,23	Zn ₂ P ₂ O ₇	304,72
(Tris)					
HONH ₃	69,49	(NH ₄) ₂ SO ₄	132,14	Zr(HPO ₄) ₂	283,18
H ₂ C ₂ O ₄	90,04	N ₂ H ₄	32,05	ZrP ₂ O ₇	265,17

SUMÁRIO

ROTEIRO DE PRÁTICAS

PRÁTICA 01. Equilíbrio químico homogêneo ácido-base: dissociação, efeito do íon comum, solução tampão

PRÁTICA 02. Equilíbrio químico homogêneo ácido-base: hidrólise de sais e solução tampão

PRÁTICA 03. Equilíbrio químico heterogêneo de precipitação e dissolução.

PRÁTICA 04. Calibração de aparelhos volumétricos

PRÁTICA 05. Preparação de soluções ácidas e básicas e padronização

PRÁTICA 06. Determinação da acidez de vinagre

PRÁTICA 07. Determinação da acidez em vinho

PRÁTICA 08. Determinação da capacidade antiácida de produtos farmacêuticos

PRÁTICA 09. Determinação gravimétrica de ferro em suplemento alimentar

PRÁTICA 10. Determinação de haletos empregando os métodos de Mohr

PRÁTICA 11. Determinação de haletos empregando os métodos de Fajans

PRÁTICA 12. Determinação de haletos empregando os métodos de Volhard

PRÁTICA 13. Equilíbrios simultâneos de precipitação, complexação e óxido-redução

PRÁTICA 14. Determinação de cálcio e magnésio em produtos comerciais

PRÁTICA 15. Determinação de cálcio e magnésio e dureza de águas

PRÁTICA 16. Determinação de peróxido de hidrogênio

PRÁTICA 17. Determinação de vitamina C

SEGURANÇA NO LABORATÓRIO

Trabalhos em laboratório químico necessariamente envolvem um grau de risco e acidentes podem acontecer. Observar as seguintes regras pode amenizar ou mesmo prevenir acidentes.

- 1) Fora do laboratório verifique a localização mais próxima dos extintores de incêndio, lavadores de olhos e chuveiros. Informe-se sobre o uso adequado e específico de cada um e não hesite em utilizá-los se houver necessidade.
- 2) A probabilidade de ocorrer acidentes exige que óculos de proteção sejam utilizados durante todo o tempo de permanência no laboratório. Óculos prescritos regularmente não são substitutos adequados para os protetores de olhos. Lentes de contato nunca deverão ser utilizadas no laboratório porque os vapores poderão reagir com as mesmas e ter um efeito maléfico sobre seus olhos.
- 3) A maioria dos produtos químicos no laboratório é tóxica, alguns muito tóxicos e outros em concentrações elevadas - como soluções concentradas de ácidos e bases são corrosivas. Evite contato destas soluções com sua pele. Na eventualidade de um contato destas soluções, lave imediatamente a parte afetada com água em abundância. Se uma solução corrosiva respingar sobre sua roupa, retire-a imediatamente. Tempo é essencial!
- 4) Nunca realize uma experiência não autorizada.
- 5) Nunca trabalhe sozinho no laboratório, esteja seguro que alguém esteja por perto.
- 6) Nunca traga comidas ou bebidas para o laboratório. Não beba líquidos com vidrarias de laboratório. Não fume.
- 7) Sempre utilize bulbos "peras" para colocar líquido dentro de uma pipeta. Nunca use a boca para realizar sucção.
- 8) Use guarda-pó como proteção e calçados adequados (nunca sandálias). Caso o cabelo seja comprido prenda-o adequadamente. É aconselhado o uso de óculos.
- 9) Tenha muito cuidado ao tocar objetos que foram aquecidos; vidro quente ou frio apresenta exatamente o mesmo aspecto.
- 10) Use máscaras para gases quando gases tóxicos podem estar envolvidos na operação. Seja cauteloso quando realizar testes de odor; use suas mãos para levar o vapor próximo ao nariz.
- 11) Notifique seu instrutor na ocorrência de alguma dúvida ou acidente.
- 12) Disponha as soluções e os reagentes conforme instruções. É ilegal jogar soluções que contenham íons de metais pesados ou solventes orgânicos no esgoto da rede, um armazenamento alternativo se faz necessário para este tipo de soluções.

PRÁTICA 01 - EQUILÍBRIO DE DISSOCIAÇÃO DE ÁCIDOS E BASES FRACOS, SOLUÇÕES TAMPÃO

1. ASSUNTOS ENVOLVIDOS

Dissociação de ácidos e bases fortes; equilíbrio de dissociação de ácidos e bases fracos; efeito do íon comum; ácidos e bases conjugados; soluções tampão, acidez (pH).

2. OBJETIVO GERAL

Estudar a dissociação de eletrólitos fracos em água, o deslocamento do equilíbrio químico diante da adição de íon comum, a formação de solução tampão e seu comportamento diante da adição de ácido e base fortes diluídos.

3. REAGENTES E MATERIAIS

Ácido acético glacial, amônia 6 mol L⁻¹, ácido clorídrico 0,1 mol L⁻¹, hidróxido de sódio 0,1 mol L⁻¹. Soluções saturadas de: acetato de sódio, acetato de amônio, cloreto de amônio, carbonato de sódio, hidrogenocarbonato de sódio, monoidrogenofosfato de sódio, diidrogenofosfato de sódio. Soluções tampão pH (3 a 12), solução de indicador universal, água destilada, pipetas graduadas, estante com tubos de ensaio.

4. PROCEDIMENTO E RESULTADOS

4.1. Escala padrão de pH

Preparar uma escala padrão para avaliação de pH, numerando doze tubos de ensaio de acordo com o pH. Transferir para cada tubo, 3 mL de solução tampão correspondente à numeração e acrescentar respectivamente 1 gota de solução de indicador universal. Aos tubos de pH 1 e 13, serão utilizadas respectivamente soluções ácido clorídrico e hidróxido de sódio 0,1 mol L⁻¹. Anotar as cores na Tabela I.

Tabela I – Cores do indicador universal em diferentes valores de pH.

pH	1	3	4	5	6	7
Cor						
pH	8	9	10	11	12	13
Cor						

4.2. pH da água destilada e efeito da adição de ácido forte (HCl) e base forte (NaOH)

Transferir para um tubo de ensaio, 3 mL de água destilada, 1 gota de indicador universal, homogeneizar e verificar o pH aproximado, por comparação com as cores da escala padrão preparada em 4.1. Anotar o valor aproximado do pH na Tabela II.

Dividir o conteúdo em duas quantidades aproximadamente iguais (tubos **A** e **B**):

Tubo A: registrar o pH inicial na Tabela III e adicionar 1 gota de solução de ácido clorídrico 0,1 mol L⁻¹, agitar e anotar o pH aproximado. De acordo com tabela, continuar a adição até que, não mais ocorra mudança de coloração.

Tubo B: registrar o pH inicial na Tabela IV e adicionar 1 gota de solução de hidróxido de sódio 0,1 mol L⁻¹, agitar e anotar o pH aproximado. De acordo com tabela, continuar a adição até que, não mais ocorra mudança de coloração.

4.3. Efeito do íon comum

4.3.1. Dissociação de ácido fraco (ácido acético) e efeito da adição de íon comum (acetato) na dissociação do ácido acético

Transferir para um tubo de ensaio, 3 mL de água destilada, 1 gota de indicador universal, 1 gota de ácido acético glacial, homogeneizar e registrar o pH do sistema na Tabela II. A este tubo juntar 2 gotas de solução saturada de acetato de sódio, homogeneizar e anotar o pH na Tabela II. Dividir o conteúdo em duas partes (tubos **IA** e **IB**) e desenvolver procedimento descrito no item **4.4**.

4.3.2. Dissociação de base fraca (amônia) e efeito da adição de íon comum (amônio) na dissociação da amônia

Transferir para um tubo de ensaio, 3 mL de água destilada, 1 gota de indicador universal, 2 gotas de solução de amônia 6 mol L^{-1} , homogeneizar e registrar o pH do sistema na Tabela II.

A este tubo juntar 2 gotas de solução saturada de cloreto de amônio, homogeneizar, e registrar o valor aproximado do pH na Tabela II. Dividir o conteúdo em duas partes (tubos **IIA** e **IIB**) e proceder conforme item **4.4**.

4.3.3. Dissociação ou hidrólise do íon carbonato e efeito da adição de íon comum hidrogenocarbonato na dissociação do carbonato.

Repetir procedimento semelhante ao do item **4.3.2**, utilizando duas gotas de solução saturada de carbonato de sódio no lugar da amônia e 3 gotas de solução saturada de hidrogenocarbonato de sódio, no lugar de cloreto de amônio. Em cada etapa, preencher o valor do pH na Tabela II. Dividir o conteúdo em duas partes (tubos **IIIA** e **IIIB**) e proceder conforme item **4.4**.

4.3.4. Dissociação ou hidrólise do íon monoidrogenofosfato e efeito da adição do íon comum diidrogenofosfato na dissociação.

Proceder de forma semelhante ao item **4.3.2**, utilizando 3 gotas de solução saturada de monoidrogenofosfato de sódio e 3 gotas de solução saturada de diidrogenofosfato de sódio (tubos **IVA** e **IVB**) e desenvolver adequadamente o item **4.4**.

4.4. Efeito Tampão

Adição de ácido e de base fortes ao tampão ácido acético/acetato de sódio (tubos **IA** e **IB**, respectivamente).

a) Ao tubo de ensaio **IA** proveniente do item **4.3.1**, verificar o efeito da adição de ácido clorídrico $0,1 \text{ mol/L}$ sobre o pH da solução (Tabela III). No outro tubo **IB**, verificar o efeito da adição de hidróxido de sódio $0,1 \text{ mol/L}$ (Tabela IV).

Repetir procedimento semelhante ao do item (a) aos sistemas:

b) amônia/cloreto de amônio, item **4.3.2**, (tubos **IIA** e **IIB**)

c) carbonato de sódio/hidrogenocarbonato de sódio, item **4.3.3**, (tubos **IIIA** e **IIIB**)

d) monoidrogenofosfato de sódio/diidrogenofosfato de sódio, item **4.3.4**, (tubos **IVA** e **IVB**)

Tabela II – Valores aproximados de pH e equações de dissociação.

Sistemas	pH	Equações de dissociação
H_2O		
CH_3COOH		
$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$		

NH ₃		
NH ₃ + NH ₄ Cl		
Na ₂ CO ₃		
Na ₂ CO ₃ + NaHCO ₃		
Na ₂ HPO ₄		
Na ₂ HPO ₄ + NaH ₂ PO ₄		

Tabela III – Efeito da adição de HCl 0,1 mol L⁻¹ na água e aos sistemas.

HCl	H ₂ O	CH ₃ COOH/CH ₃ COO ⁻	NH ₃ /NH ₄ ⁺	CO ₃ ²⁻ /HCO ₃ ⁻	HPO ₄ ²⁻ /H ₂ PO ₄ ⁻
gotas*	pH				
0					
1					
2					
4					
7					
10					
15					

*gotas acumuladas no respectivo tubo

Tabela IV – Efeito da adição de NaOH 0,1 mol L⁻¹ na água e nas soluções tampão.

NaOH	H ₂ O	CH ₃ COOH/CH ₃ COO ⁻	NH ₃ /NH ₄ ⁺	CO ₃ ²⁻ /HCO ₃ ⁻	HPO ₄ ²⁻ /H ₂ PO ₄ ⁻
gotas*	pH				
0					
1					
2					
4					
7					
10					
15					

*gotas acumuladas no respectivo tubo

Questionário:

- 01 - Apresentar a equação de dissociação da água segundo Brønsted-Lorry, a expressão do produto iônico da água (K_w) e o respectivo valor na temperatura de 25 °C.
- 02 - O que acontece com a acidez (pH) e com o equilíbrio químico de dissociação da água quando gotas ácido forte são adicionadas? E quando uma base forte é adicionada?
- 03 - Equacionar a dissociação do ácido acético em meio aquoso, apresentar a expressão da constante de dissociação, k_a , com o respectivo valor e unidades.
- 04 - Justificar a variação do pH quando acetato de sódio é adicionado ao sistema descrito na questão 03. Escrever reações e analisar o sistema em termos de deslocamento do equilíbrio químico.
- 05 - Qual o efeito da adição do próton de ácido forte ao sistema $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$? Comparar com a adição de ácido forte à água destilada e caracterizar o sistema em estudo.
- 06 - Qual o efeito da adição de base forte ao sistema $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$? Comparar com a adição de base forte à água destilada e caracterizar o sistema em estudo.
- 07 - Considerar as questões 3 a 6 para o sistema $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$.
- 08 - Considerar as questões 3 a 6 para o sistema $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$.
- 09 - Considerar as questões 3 a 6 para o sistema $\text{HPO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{PO}_4^-$.
- 10 - Que tipos de resíduos estão sendo produzidos nesta experiência. Sugira uma forma de tratar estes resíduos antes de descartá-los.

PRÁTICA 02 - EQUILÍBRIO ENVOLVENDO HIDRÓLISE DE SAIS, ÁCIDOS E BASES FRACOS

1. ASSUNTOS ENVOLVIDOS

Hidrólise de sais; equilíbrio de dissociação dos íons ácidos fracos e bases fracas; expressões e cálculos de constantes de dissociação.

2. OBJETIVO GERAL

Estudar a dissociação de sais, íons que se comportam como ácidos ou bases fracos em sistemas aquosos. Equacionar as reações, expressar e calcular as constantes de dissociação relacionadas aos seus pares conjugados.

3. REAGENTES E MATERIAIS

Soluções saturadas de: cloreto de sódio, acetato de sódio, cloreto de amônio, acetato de amônio, monoidrogenofosfato de sódio, diidrogenofosfato de sódio, carbonato de sódio, monoidrogenocarbonato de sódio, soluções tampão pH (1 a 13), solução de indicador universal, água destilada, pipetas graduadas, grade suporte com tubos de ensaio.

4. PROCEDIMENTO E RESULTADOS

4.1. Escala padrão de pH

Consultar prática 01.

Tabela I – Cores do indicador universal em diferentes valores de pH.

pH	1	3	4	5	6	7
Cor						
pH	8	9	10	11	12	13
Cor						

5. AVALIAÇÃO DE PH DE SOLUÇÕES SALINAS

Ordenar 9 tubos de ensaio que identifiquem as soluções da Tabela II. Transferir para cada tubo, 2 mL de água destilada e 1 gota do indicador universal. A partir do tubo 2, acrescentar 2 gotas de solução saturada do respectivo sal, agitar e anotar os valores aproximados de pH de cada tubo. Justificar os valores de pH, através das reações envolvidas.

Tabela II - pH aproximado, equações de dissociação e hidrólise.

Sistemas	pH aproximado	Equações de dissolução e hidrólise
1. H ₂ O		
2. NaCl		
3. NH ₄ Cl		
4. CH ₃ COONa		
5. CH ₃ COONH ₄		

6. Na_2HPO_4		
7. NaH_2PO_4		
8. NaHCO_3		
9. Na_2CO_3		

Questionário:

01 - Justificar a variação de pH produzida pela adição de solução saturada de acetato de sódio à água. Apresentar as reações e a expressão da constante de dissociação (hidrólise) do íon acetato.

02 - Relacionar a variação de pH observada com a adição de solução saturada de cloreto de amônio e comparar com a adição de cloreto de sódio à água

03 - Por que a adição de acetato de amônio à água não produz variação significativa do pH do sistema? Apresentar as reações e discutir os respectivos equilíbrios levando em consideração os valores das respectivas constantes.

04 - Quais as possíveis reações que podem ocorrer com o íon hidrogenocarbonato? Com base na variação do pH observada, indicar a reação predominante.

05 - Por que a adição de carbonato de sódio à água produz variação significativa do pH? Consulte os valores das constantes de dissociação dos respectivos ácidos conjugados e calcule os valores das constantes de dissociação das respectivas bases conjugadas.

06 - Que tipos de resíduos estão sendo produzidos nesta experiência. Sugira uma forma de tratar estes resíduos antes de descartá-los.

PRÁTICA 03 - EQUILÍBRIOS QUÍMICOS EM SISTEMAS HETEROGÊNEOS

1. ASSUNTOS ENVOLVIDOS

Compostos pouco solúveis e produto de solubilidade; precipitação e dissolução de precipitados; efeito do íon comum e solução tampão; separação e identificação de íons; teste na chama.

2. OBJETIVO GERAL

Estudar a formação e dissolução de compostos pouco solúveis e utilizar este conhecimento para promover a separação e identificação dos íons.

3. REAGENTES E MATERIAIS

Soluções 0,2 mol L⁻¹ de nitrato de: magnésio, cálcio, estrôncio e bário. Soluções saturadas de: cloreto de amônio, carbonato de amônio, sulfato de amônio. Amônia 6,0 mol L⁻¹; ácido clorídrico 3,0 mol L⁻¹; monohidrogenofosfato de sódio 0,2 mol L⁻¹; carbonato de amônio 1,0 mol L⁻¹; ácido acético 6,0 mol L⁻¹; hexacianoferrato II (ferrocianeto) de potássio 0,2 mol/L; cromato de potássio 0,1 mol L⁻¹; sulfato de amônio 2,0 mol L⁻¹; oxalato de amônio 1,0 mol L⁻¹; hidróxido de sódio 3,0 mol L⁻¹; sais sólidos e solúveis dos íons: sódio, potássio, lítio, cálcio, estrôncio, bário.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os elementos magnésio, cálcio, estrôncio e bário, metais alcalinos terrosos, apresentam configurações eletrônicas similares e pertencem ao subgrupo IIA da Tabela Periódica. O íon magnésio apresenta propriedades mais diferenciadas em relação aos demais cátions alcalinos terrosos. Na Tabela I são apresentados os valores das constantes de dissociação (K_s) para alguns sais dos respectivos cátions.

Tabela I – Constantes de solubilidade (K_s) a 25°C para os sais de cátions de metais alcalinos terrosos

	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺
OH ⁻	5,9 x 10 ⁻¹²			
CO ₃ ²⁻	1,0 x 10 ⁻⁵	4,8 x 10 ⁻⁹	7,0 x 10 ⁻¹⁰	4,9 x 10 ⁻⁹
C ₂ O ₄ ²⁻	8,6 x 10 ⁻⁵	2,3 x 10 ⁻⁹	5,6 x 10 ⁻⁸	2,3 x 10 ⁻⁸
SO ₄ ²⁻		6,1 x 10 ⁻⁵	2,8 x 10 ⁻⁷	1,0 x 10 ⁻¹⁰
CrO ₄ ²⁻		7,1 x 10 ⁻⁴	3,6 x 10 ⁻⁶	1,2 x 10 ⁻¹⁰

4.1. REAÇÕES CARACTERÍSTICAS E TESTE NA CHAMA

4.1.1. Magnésio

a) Reação com base forte

Transferir 5 gotas de uma solução 0,2 mol L⁻¹ de nitrato de magnésio para um tubo de ensaio, acrescentar sob agitação, gota a gota (poucas) solução de hidróxido de sódio 3 mol L⁻¹ até a formação de um precipitado branco gelatinoso.

Adicionar ao precipitado sob agitação, solução saturada de cloreto de amônio até dissolução do precipitado. Equacionar reações.

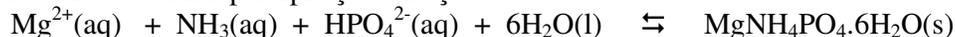
b) Reação com base fraca

Transferir 5 gotas de uma solução $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de nitrato de magnésio para um tubo de ensaio, acrescentar sob agitação, gota a gota (poucas) solução de amônia 6 mol L^{-1} até a formação de um precipitado gelatinoso.

Adicionar ao precipitado, solução saturada de cloreto de amônio até dissolução do precipitado. Equacionar reações.

c) Reação com monoidrogenofosfato

Transferir 5 gotas de uma solução $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de nitrato de magnésio para um tubo de ensaio, adicionar 1 gota de ácido clorídrico 3 mol L^{-1} , 5 gotas de monoidrogenofosfato de sódio $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, acrescentar solução de amônia 3 mol L^{-1} gota a gota até o meio se tornar básico e ocorrer precipitação. Reação:



4.1.2. Cálcio

a) Reação com carbonato de amônio

Transferir 5 gotas de solução de nitrato de cálcio para um tubo de ensaio, acrescentar 5 gotas de solução de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Agitar, aquecer em banho-maria. Adicionar ao precipitado, sob agitação, gota a gota, solução $6,0 \text{ mol L}^{-1}$ CH_3COOH . Anotar as observações e equacionar os resultados.

Repetir o procedimento semelhante ao do item 4.1.2.a, substituindo CH_3COOH por solução saturada de NH_4Cl .

Obs.: De acordo com a Tabela I, os íons estrôncio e bário possuem comportamento químico semelhante ao do cálcio no que se refere ao item 4.1.2.a.

b) Reação com oxalato de amônio

Transferir 5 gotas de solução de nitrato de cálcio para um tubo de ensaio, acrescentar 5 gotas ácido acético $6,0 \text{ mol L}^{-1}$, adicionar sob agitação, solução de $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ até precipitação e aquecer em banho-maria. Anotar as observações e equacionar os resultados.

Centrifugar o conteúdo resultante do tubo, retirar o sobrenadante e sobre o precipitado adicionar sob agitação, gota a gota, solução ácido clorídrico $3,0 \text{ mol L}^{-1}$. Anotar as observações e equacionar os resultados.

Obs.: Os sais oxalatos de estrôncio e de bário também são insolúveis na presença de ácidos fracos e solúveis diante de ácidos fortes.

c) Reação com hexacianoferrato II de potássio (ferrocianeto de potássio)

Transferir 5 gotas de solução de nitrato de cálcio para um tubo de ensaio, adicionar 5 gotas de solução $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de hexacianoferrato II de potássio. Ocorre precipitação lenta de um sal misto de cálcio e potássio.



A reação é mais sensível na presença de NH_4Cl , onde o íon potássio é substituído por íon amônio. Íons Ba^{2+} e Mg^{2+} interferem. Este ensaio pode ser utilizado para distinguir cálcio do estrôncio.

4.1.3. Bário

a) Reação com cromato de potássio

Transferir 5 gotas de solução de nitrato de bário a um tubo de ensaio e adicionar 5 gotas de solução de K_2CrO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Acrescentar gota a gota CH_3COOH $6,0 \text{ mol L}^{-1}$,

anotar as observações e equacionar os resultados. O BaCrO_4 é insolúvel, distinção dos cromatos de estrôncio e de cálcio. Consultar Tabela I.

4.1.4. Estrôncio

a) Reação com sulfato de amônio

Transferir para um tubo de ensaio 5 gotas de solução de nitrato de estrôncio, acidificar o meio com 1 gota de CH_3COOH $3,0 \text{ mol L}^{-1}$ e acrescentar 2 gotas de solução de sulfato de amônio 2 mol L^{-1} . Verificar se ocorre precipitação. O BaSO_4 e SrSO_4 são insolúveis em sulfato de amônio, distinção do sulfato de cálcio.

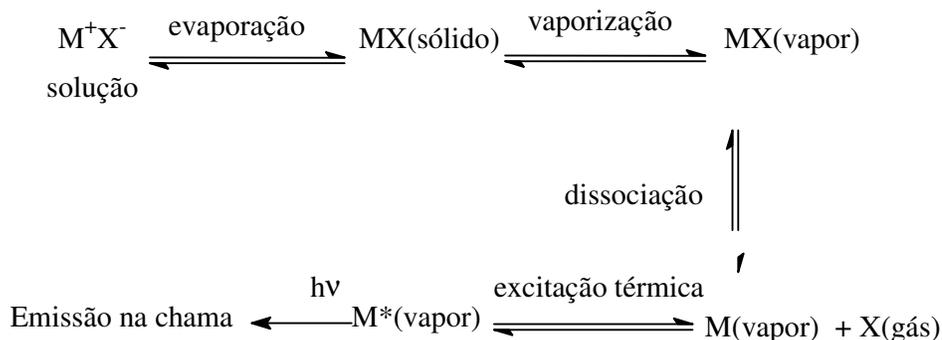
4.1.5. Teste na chama

Os sais de magnésio não produzem coloração na chama do bico de Bunsen. Os íons cálcio proporcionam na chama uma coloração vermelho-tijolo, o bário verde amarelada e o estrôncio, vermelho-carmim.

4.1.6. Reações de identificação pelo teste na chama

Determinados compostos metálicos quando volatilizados e atomizados na chama não luminosa de Bunsen, apresentam transições eletrônicas e emitem ondas eletromagnéticas dentro da faixa do visível, comunicando-lhes cores características. Para efetuar o teste na chama é recomendado fio de platina ou de crômio-níquel.

Inicialmente o fio é limpo por imersão em ácido clorídrico concentrado e em seguida, aquecido na região mais quente da chama, zona de fusão (*b*) de Bunsen. O fio estará limpo quando não transmitir coloração à chama. Após um pequeno intervalo de tempo para resfriamento, mergulha-se o fio em ácido clorídrico não contaminado e, então, numa porção de amostra em análise, de modo que um pouco desta fique aderido ao fio. Este é introduzido na zona oxidante inferior (*c*), no cone externo da chama, e observa-se a cor transmitida à chama. As substâncias menos voláteis são aquecidas na zona de fusão da chama. A cada ensaio deve-se proceder a limpeza do fio utilizado na análise. O esquema abaixo ilustra as transformações químicas na chama



Uma chama não luminosa de Bunsen consiste de três partes: um cone interno azul (ADB), compreendendo principalmente o gás não queimado, uma ponta luminosa em D (que só é visível quando os orifícios de ar estão ligeiramente fechados); um manto

externo (ACBD), no qual se produz a combustão completa do gás. As partes da chama estão ilustradas na figura 1.

Figura 1 – Esquema de uma chama no bico de Bunsen.

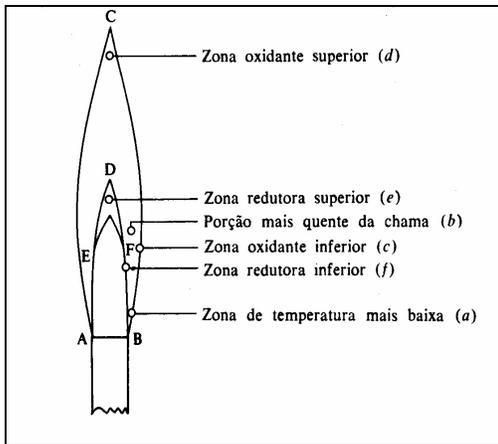


Tabela II - Linhas do espectro de alguns metais na região visível.

Elemento	Descrição da linha
Lítio	Vermelho carmim
Sódio	Amarela Violeta
Potássio	Violeta
Cálcio	Vermelho tijolo
Estrôncio	Vermelho carmin
Bário	Verde amarelado
Cobre	Verde

4.2. SEPARAÇÃO DOS CÁTIOS ALCALINOS TERROSOS

1. Transferir 1 mL (≈ 20 gotas) da solução que contém os cátions de metais alcalinos terrosos. Adicionar 2 gotas de solução NH_4Cl 3 mol L^{-1} (ou saturada), 2 gotas de NH_3 6 mol L^{-1} e 0,5 mL de solução saturada de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Aquecer em banho-maria até a sedimentação do precipitado. Adicionar ao sistema, gota(s) da solução de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ até cessar a precipitação. Centrifugar e separar do **precipitado**, o **sobrenadante** para outro tubo.

2. **Sobrenadante** do item 1: pode conter magnésio solúvel (Mg^{2+}), e sua presença pode ser confirmada pela reação com monodrogenofosfato de sódio, com a conseqüente formação de um precipitado branco de $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (procedimento semelhante ao do item 4.1.1.c).

3. **Precipitado** do item 1: pode conter BaCO_3 , SrCO_3 e CaCO_3 . Dissolver o precipitado, adicionando gota a gota quantidade suficiente de ácido acético $6,0 \text{ mol L}^{-1}$ (evitar excesso). Acrescentar gotas de acetato de sódio e em seguida adicionar gotas de solução de cromato de potássio até precipitação. Centrifugar para separar o **precipitado** do **sobrenadante**. Precipitado amarelo de (BaCrO_4) indica presença do íon bário.

4. **Sobrenadante** do item 3 pode conter íons Ca^{2+} e Sr^{2+} . Alcalinizar com NH_3 6 mol L^{-1} e acrescentar solução saturada $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ até precipitar CaCO_3 e SrCO_3 . Aquecer em banho-maria, centrifugar e separar o precipitado. Desprezar o sobrenadante.

5. Dissolver o precipitado do item 4, adicionando CH_3COOH 6 mol L^{-1} , gota a gota sob agitação, evitando excesso, e em seguida aquecer. Dividir em duas partes (a, b):

- Acrescentar 1 mL de solução saturada de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ e gotas de NH_3 6 mol L^{-1} até precipitação. Precipitado branco indica presença de estrôncio.
- Adicionar 5 gotas de solução saturada de NH_4Cl , acrescentar 5 gotas de solução de hexacianoferrato II de potássio (ferrocianeto de potássio) e deixar em repouso por 5 minutos (reação lenta), semelhante ao do item 4.1.2.c. Precipitado branco de $(\text{NH}_4)_2\text{Ca}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ indica a presença de cálcio.

Questionário:

1 - Explicar os princípios teóricos do teste de chama efetuado com os cátions alcalinos terrosos.

2 - Na separação dos cátions com carbonato de amônio na presença de amônia /cloreto de amônio, que funções a amônia e do íon amônio apresentam? Escreva as reações envolvidas.

3 - Na separação do íon bário dos íons estrôncio e cálcio, apresente reações e explique:

a - por que é necessária uma solução ácida?

b - qual é a função do acetato de sódio?

c - por que deve ser evitada uma concentração elevada de íons H_3O^+ ?

4 - Na precipitação e separação do estrôncio, qual o motivo da adição de amônia ao meio? Apresente possíveis reações.

5 - Por que o cloreto de amônio é adicionado ao meio na precipitação do cálcio?

PRÁTICA 04 - CALIBRAÇÃO DE APARELHOS VOLUMÉTRICOS

1. ASSUNTOS ENVOLVIDOS

Limpeza de frascos volumétricos, aferição de frascos volumétricos, exatidão e precisão de medidas; tratamento estatístico.

2. OBJETIVO GERAL

Aferir frascos volumétricos de laboratório, com o intuito de melhorar a exatidão e determinar a precisão de suas medidas.

3. REAGENTES E MATERIAIS

Termômetro; erlenmeyer; pipetas volumétricas; balão volumétrico; bureta; suporte universal e garra para bureta; balanças analítica e semi-analítica, água destilada, conta gotas.

4. INTRODUÇÃO

Os frascos volumétricos comumente utilizados em laboratório são classificados em dois grupos: os calibrados para conter determinado volume (TC, *to contain*), utilizados para preparar volumes fixos de solução e aqueles utilizados para transferir um determinado volume (TD, *to deliver*). Na calibração, os frascos volumétricos TD têm seus volumes corrigidos com relação ao filme líquido que fica retido na parede interna, escoando apenas o volume aferido.

As pipetas volumétricas são utilizadas para transferir volumes fixos (alíquotas) de solução, enquanto que as graduadas, volumes variáveis. As pipetas volumétricas mais utilizadas possuem capacidades de 0,5 a 50 mL, enquanto as graduadas de 1 a 25 mL.

As buretas são aparelhos volumétricos TD, empregados para escoar volumes variáveis de líquido e são manuseadas em titulações. As de uso rotineiro possuem capacidades de 5, 10, 25, 50 e 100 mL.

Balões volumétricos, frascos TC, são utilizados na preparação de soluções de concentração conhecida. Os balões volumétricos mais empregados são de 1 mL a 2 L.

A aferição de frascos volumétricos de laboratório, visa melhorar a exatidão e conhecer a precisão de suas medições. A técnica se baseia na obtenção do volume corrigido de água para a condição padrão de 20°C, partindo-se da massa de água contida ou transferida pelo frasco, na temperatura da mesma.

Para efeito desta calibração são adotadas algumas definições.

- A temperatura de referência de 20°C é a temperatura na qual os frascos volumétricos devem ser aferidos.
- O menisco é a interface entre o ar e o líquido que está sendo medido. Deve ser posicionado de maneira que sua parte inferior tangencie horizontalmente a parte superior da linha de referência, mantendo-se a linha de visão no mesmo plano.
- O tempo de escoamento é o tempo necessário para a transferência do volume total de um frasco.

Algumas fontes de erros são inerentes ao processo de medição e de uso. A capacidade de um frasco volumétrico varia com a temperatura. O coeficiente de dilatação térmica do vidro varia aproximadamente de $(10 \text{ a } 30) \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Durante a aferição, a medição da temperatura da água deve ser registrada com a precisão de $\pm 0,5^\circ\text{C}$.

4.1. LIMPEZA DOS APARELHOS VOLUMÉTRICOS

Impurezas produzem má configuração do menisco e retenção excessiva de líquido nas paredes dos frascos volumétricos. Portanto, em análise quantitativa os mesmos devem estar

perfeitamente limpos antes do uso, pois, a presença de substâncias gordurosas pode induzir a erros no resultado final da análise. A limpeza torna-se necessária, quando gotículas ou película de água não uniforme aparece aderente às paredes internas da vidraria durante o escoamento de líquido. Neste caso, utiliza-se geralmente solução de detergente 1 a 2% (m/v), solução de H₂SO₄ concentrada ou solução de etanolato de sódio ou de potássio, NaOH ou KOH em etanol. Deve-se passar rapidamente e imediatamente lavar com água, preservando o vidro de ataque químico.

4.2. TEMPO ESCOAMENTO

Em frasco volumétrico empregado para a transferência de líquido, o volume transferido é sempre menor que o contido por causa do filme de líquido que permanece em sua parede. Quanto menor o tempo de escoamento maior o volume retido e conseqüentemente, menor o volume transferido. Portanto, um determinado frasco volumétrico transfere certo volume num certo tempo de escoamento. Um tempo de escoamento maior do que um determinado valor produz volume do filme suficientemente pequeno e constante. Nas tabelas I e II são apresentados alguns tempos de escoamento de água dos respectivos frascos de transferência.

Tabela I - Especificações para pipetas (*U.S. National Bureau of Standards*).

Capacidade (mL)	Tempo de escoamento mínimo (s)	Limite de erro p/ calibração (mL)
1	10	±0,006 (±0,01)
5	15	±0,01
10	20	±0,02
25	25	±0,03
50	30	±0,05

Tabela II - Tolerância para balões volumétricos classe A.

Capacidade (mL)	Limite de erro p/ calibração (mL)
1	±0,02
5	±0,02
10	±0,02
100	±0,08

Tabela III - Especificações para buretas classe A (*U.S. National Bureau of Standards*).

Capacidade (mL)	Graduação (mL)	Limite de erro p/ calibração (mL)
5	0,01	±0,01
10	0,05 ou 0,02	±0,02
25	0,1	±0,03
50	0,2	±0,05

Partindo-se da massa de água aparente, calcula-se o volume corrigido para a temperatura de referência de 20 °C:

$$V_{20} = (m_A/\rho_A) [1 - \gamma(T_A - T_{20})] \quad (1)$$

Onde:

V_{20} = volume (mL) corrigido a 20 °C,

m_A = massa (g) da água contida ou transferida,

ρ_A = densidade (g mL⁻¹) da água a T_A (°C), (consultar tabela IV),

γ = coeficiente de expansão térmica do material do frasco (pirex = $1,0 \times 10^{-5}$ °C⁻¹),

T_A = temperatura (°C) da água utilizada no experimento,

T_{20} = temperatura de 20°C.

Obs.: Quando um novo experimento é realizado numa temperatura (T) diferente de (T_{20}), o volume (V_T) poderá ser obtido mediante a utilização do volume aferido (V_{20}), de acordo com a equação 2:

$$V_T = V_{20}[1 - \gamma(T_{20} - T_A)] \quad (2)$$

Tabela IV - Densidade da água em diferentes temperaturas

T (°C)	ρ_A (g/cm ³)	T (°C)	ρ_A (g/cm ³)
15	0,999099	26	0,996783
16	0,998943	27	0,996512
17	0,998774	28	0,996232
18	0,998595	29	0,995944
19	0,998405	30	0,995645
20	0,998203	31	0,995339
21	0,997992	32	0,995024
22	0,997770	33	0,994701
23	0,997538	34	0,994369
24	0,997296	35	0,994030
25	0,997044		

5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

5.1. CALIBRAÇÃO DE BALÃO VOLUMÉTRICO

- Pesar um balão volumétrico limpo e seco;
- Preencher com água destilada até a marca, observando o menisco, e fazer nova pesagem;
- Anotar a temperatura da água;
- A partir da equação (1), calcular a capacidade do balão e preencher a tabela V;
- Secar o balão e repetir os procedimentos anteriores;
- Determinar o volume médio corrigido para a temperatura de 20 °C e a estimativa do desvio padrão para expressar a exatidão e a incerteza das medidas de volume.

Obs.: Em relação ao item (e), a secagem do balão se torna inviável, por questão de tempo. Fazer um tratamento alternativo para esta calibração, ou seja, pesar o balão seco somente uma vez e anotar em todos os espaços m_B da tabela V. Preencher o balão com água destilada e pesar. Retirar parte da água, completar novamente e fazer nova pesagem. Assim, sucessivamente.

Tabela V- Calibração de balão volumétrico

	1	2	3	4
m_B				
m_{B+A}				
m_A				
V_A				

T_A = _____ (temperatura da água nas condições experimentais)

m_B : massa do balão vazio; m_{B+A} : massa do balão + massa de água; m_A : massa de água

Estimativa do desvio padrão, utilizado para um número pequeno de determinações:

$$s = [\Sigma (X_i - X_{\text{médio}})^2 / (n - 1)]^{1/2} \quad (3)$$

$\bar{V} \pm s$: _____

5.2. CALIBRAÇÃO DAS PIPETAS

- Pesar um recipiente coletor (erlenmeyer) numa balança de precisão adequada;
- Encher uma pipeta com água destilada, ajustar o nível do menisco com a marca do volume do vidro e transferir o conteúdo para o erlenmeyer, observando-se o tempo de escoamento;
- Pesar o recipiente com água;
- Repetir o procedimento anterior, por mais três vezes, acumulativa as quantidades de água;
- Atenção: a parte externa do erlenmeyer deverá estar seca nas pesagens subsequentes;
- Anotar a temperatura da água (T_A);
- Calcular a capacidade da pipeta para a temperatura de 20 °C, a partir da equação (1), preencher as tabelas VI e VII;
- Determinar o volume médio e a estimativa do desvio padrão para expressar capacidade da pipeta e sua incerteza na medida do volume;

Repetir o procedimento para as demais pipetas. Pipetas de 1 e 2 mL deverão ser aferidas com precisão de $\pm 0,001$ g, mesmo quando for utilizada balança de $\pm 0,0001$ g.

Tabela VI - Resultados das pesagens das alíquotas de água das pipetas volumétricas

pipetas	m_R	$m_{R,1}$	$m_{R,1,2}$	$m_{R,1,2,3}$	$m_{R,1,2,3,4}$	m_1	m_2	m_3	m_4

$T_A =$ _____ (temperatura da água nas condições experimentais)

m_R : massa do recipiente coletor; $m_{R,1}$, $m_{R,1,2}$, $m_{R,1,2,3}$, $m_{R,1,2,3,4}$: massa do recipiente + massas de água; m_1 , m_2 , m_3 , m_4 : massas de água

Tabela VII. Resultados da calibração das pipetas.

pipetas	V_1	V_2	V_3	V_4	\bar{V}	s	$\bar{V} \pm s$

5.3. CALIBRAÇÃO DA BURETA (25 mL)

- Pesar um erlenmeyer coletor;
- Encher a bureta com água até um pouco acima do zero da escala;
- Ajustar a parte inferior do menisco da água com a marca do zero da escala. A ponta da bureta não deve conter bolhas de ar;
- Livrar água para o erlenmeyer, gota a gota e pesar volumes de 1, 3, 5, 7, até 25 mL.
- Subtrair a massa do frasco vazio de cada pesagem sucessiva para obter as massas de 1, 3, 5, 7, ..., 25 mL de água, preencher a tabela VIII;
- Calcular os volumes correspondentes utilizando a fórmula (1);
- Construir o gráfico de calibração: Volumes corrigidos (V_{20}) x Volumes lidos (V_L);
- Determinar a equação da reta e coeficiente de correlação.

Tabela VIII - Resultados da calibração da bureta de 25 mL.

V _L (mL)	m _{R+água} (g)	m _{água} (g)	V ₂₀ (mL)	V _L (mL)	m _{R+água} (g)	m _{água} (g)	V ₂₀ (mL)
0		-----	-----	13,00			
1,00				15,00			
3,00				17,00			
5,00				19,00			
7,00				21,00			
9,00				23,00			
11,00				25,00			

A regressão linear (método dos mínimos quadrados) é uma forma de estimar qual a melhor reta que passa pelos pontos, obtidos experimentalmente.

A equação da reta é definida por: $y = mx + b$ (4)

onde:

x: variável independente, V_L (volume lido)

y: variável dependente, V₂₀ (volume corrigido)

m: coeficiente angular, inclinação da reta em relação ao eixo x (V_L);

b: coeficiente linear, valor obtido da interseção da reta com o eixo y à origem dos eixos.

Para se obter a reta de regressão de **y** sobre **x**, determina-se o coeficiente angular **m** e o coeficiente linear **b**, através das seguintes equações:

$$m = \Delta y / \Delta x = (y_2 - y_1) / (x_2 - x_1) \quad (5)$$

$$m = [\sum x_i y_i - (\sum x_i \sum y_i / n)] / [\sum x_i^2 - (\sum x_i)^2 / n] \quad (6)$$

$$b = \bar{y} - m\bar{x} \quad (7)$$

O coeficiente de correlação (r) expressa a relação de x e y na função em questão. Quando todos os pontos pertencerem à função, à respectiva equação matemática, r = 1. Quanto mais próximo da unidade, mais definida é a correlação.

$$r = (n\sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i) / \{ [n\sum x_i^2 - (\sum x_i)^2] [n\sum y_i^2 - (\sum y_i)^2] \}^{1/2} \quad (8)$$

r²: probabilidade dos pontos pertencerem a equação matemática da respectiva função.

Sugestão de relatório:

1. Cabeçalho de Identificação

2. Título da Prática

3. Objetivo Geral

4. Resultados

4.1. Calibração do balão volumétrico. Apresentar os resultados experimentais na Tabela V e calcular $\bar{V} \pm s$.

4.2. Calibração das pipetas volumétricas. Apresentar os resultados experimentais (Tabelas VI e VII) e calcular $\bar{V} \pm s$ para cada pipeta calibrada.

4.3. Calibração da bureta de 25 mL ou a que estiver disponível em laboratório.

4.3.1. Apresentar os resultados experimentais (Tabela VIII).

4.3.2. Construir o gráfico volume corrigido, V₂₀ versus V_L, volume lido.

4.3.3. Determinar a equação da reta para a T = 20 °C.

4.3.4. Determinar o coeficiente de correlação da calibração (r), e a probabilidade (r²) dos pontos pertencerem a reta.

5. Conclusões

6. Bibliografia

PRÁTICA 05 - PREPARAÇÃO E PADRONIZAÇÃO DE SOLUÇÕES ÁCIDAS E BÁSICAS

1. ASSUNTOS ENVOLVIDOS

Preparação e padronização de soluções ácidas e básicas. Utilização de indicadores ácido-básicos. Exatidão e precisão de uma análise. Determinação da estimativa do desvio padrão e do limite de confiança da média dos resultados.

2. OBJETIVO GERAL

Preparar soluções diluídas ácidas e básicas, padronizar e aplicar tratamento estatístico para melhor expressão dos resultados.

3. REAGENTES E MATERIAIS

Bureta volumétrica; erlenmeyer; pipetas volumétricas; balão volumétrico; béquer; suporte universal e garra para bureta; frasco lavador; balanças analítica e semi-analítica; NaOH; Na₂CO₃ p.a.; KHC₈O₄H₄ p.a.; solução concentrada de HCl.

4. INTRODUÇÃO

O preparo de soluções requer cuidados especiais desde a escolha da qualidade do produto químico, elaboração dos cálculos e manipulação adequada, tais como, transferência de material, medição de massa e de volume, dissolução e aferição do volume desejado. Em todas as etapas devemos sempre considerar a segurança do pessoal e as questões ambientais.

Em análise volumétrica, a quantidade de um analito de interesse, em solução, é determinada através da reação com outra substância de concentração conhecida, denominada solução padrão. Conhecendo-se a quantidade de padrão que reage com a amostra e a respectiva reação química, têm-se condições de calcular a concentração da solução do analito.

Utilizando eletrólito forte como titulante, este procedimento é aplicado para determinação quantitativa de ácidos e bases fortes ou fracos, considerando os limites de reatividade (força) e diluição.

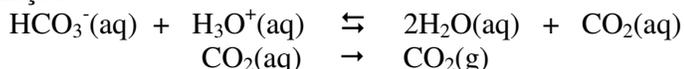
O hidróxido de sódio é a base mais utilizada nas determinações de analitos ácidos. Embora não seja um padrão primário, por possuir massa molar relativamente baixa, ser higroscópico e possuir impurezas, tais como, bicarbonato e carbonato de sódio, provenientes da reação com gás carbônico do ar, suas soluções podem ser padronizadas com soluções ácidas de padrão primário.

O hidrogenoftalato de potássio (KHC₈H₄O₄; 204,22 g mol⁻¹), sal ácido monoprótico fraco, é um padrão primário normalmente empregado na padronização de soluções alcalinas. Comercialmente, é encontrado com grau de pureza próximo a 99,95%, é estável, possui baixa higroscopia e massa molar relativamente elevada. Sendo a fenolftaleína um indicador adequado para estas titulações.

O ácido clorídrico é utilizado na determinação de analitos com características alcalinas. Embora não seja um padrão primário, após padronização, é utilizado na qualidade de padrão secundário. A solução de HCl desejada é preparada por diluição de sua solução concentrada (cerca de 37,5% em massa e densidade igual a 1,19 g mL⁻¹).

O carbonato de sódio (Na₂CO₃, 105,99 g mol⁻¹), com elevado grau de pureza (99,95%), após secagem em torno de 270 °C, durante 1 a 2 horas e resfriado em dessecador, é o padrão primário mais empregado na padronização de soluções ácidas. O indicador fenolftaleína é utilizado na determinação da primeira neutralização (CO₃²⁻/HCO₃⁻), sendo o vermelho de metila, o indicador mais apropriado e utilizado na segunda neutralização (HCO₃⁻/CO₂). A formação deste tampão, logo após a primeira neutralização, provoca erros devido à mudança gradual na coloração (viragem) do indicador vermelho de metila. Para minimizar este erro, a

solução deve ser aquecida até próximo à ebulição, para remover o dióxido de carbono, antes de completar a titulação.



Uma alternativa é utilizar solução padrão secundária de hidróxido de sódio para padronizar solução de ácido clorídrico, obtendo-se desta forma um padrão terciário.

5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

5.1. Preparação da Solução de NaOH ($40,00 \text{ g mol}^{-1}$) $\approx 0,1 \text{ mol L}^{-1}$. De acordo com o volume do balão volumétrico a ser utilizado, calcular e pesar em um béquer a quantidade de hidróxido de sódio, levemente superior à necessária. Dissolver o conteúdo com quantidade de água que não ultrapasse a 1/3 da capacidade do balão. Após resfriamento, transferir cuidadosamente a solução para o balão volumétrico, aproveitando a água de lavagem da vidraria já utilizada. Completar o volume com água destilada e homogeneizar o sistema.

5.2. Padronização da Solução de NaOH com $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ ($204,22 \text{ g mol}^{-1}$). Calcular e pesar quantidade de hidrogenoftalato de potássio previamente seco em erlenmeyer (ou, medir volume de solução padrão previamente preparada), que consuma volume de solução de NaOH, de aproximadamente 3/5 da capacidade da bureta. Dissolver a amostra sólida com cerca de 25 mL de água destilada, adicionar 3 gotas de fenolftaleína e titular até o aparecimento da coloração levemente avermelhada. Anotar o volume gasto de titulante e quando necessário repetir o procedimento por mais duas vezes, no mínimo em triplicata, ou aproveitando resultados de outros analistas. Calcular as concentrações em mol L^{-1} , a concentração média e a estimativa do desvio padrão para expressar a incerteza em termos de concentração. Conhecendo-se estes resultados, a solução de hidróxido de sódio, passa a ser um padrão secundário.

5.3. Preparação da Solução de HCl ($36,46 \text{ g mol}^{-1}$) $\approx 0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Calcular a quantidade de ácido clorídrico necessária para preparar volume de solução correspondente ao do balão volumétrico. Em se tratando de ácido forte concentrado, cuidados especiais deverão ser tomados (consulte o professor).

5.4. Padronização da Solução de HCl com Na_2CO_3 ($105,99 \text{ g mol}^{-1}$). Calcular e pesar em um erlenmeyer uma quantidade de Na_2CO_3 previamente seco que consuma um volume de HCl de aproximadamente 3/5 da capacidade da bureta. Dissolver a amostra com cerca de 20 a 30 mL de água destilada, adicionar 3 gotas de fenolftaleína e titular até a descoloração da solução. Em seguida, adicionar 4 gotas de vermelho de metila e continuar a titulação até a primeira mudança de coloração. Interromper temporariamente a titulação, aquecer a solução até próximo da fervura para remover o gás carbônico e então, continuar a titulação (solução ainda quente) até coloração avermelhada. Anotar o volume total gasto e calcular a concentração em mol L^{-1} da solução de ácido clorídrico. Quando necessário, repetir o procedimento ou aproveitar resultados de outros analistas. Determinar a concentração média e a estimativa do desvio padrão para expressar a sua incerteza.

Procedimento alternativo: utilizar uma solução padrão secundário de hidróxido de sódio, para padronizar a solução de ácido clorídrico, que passa a ser um padrão terciário.

Sugestão de relatório:

1. Cabeçalho de Identificação
2. Título da Prática
3. Objetivo Geral
4. Materiais e Reagentes
5. Resultados
- 5.1. Preparação e Padronização da solução de NaOH

Massa (g) de NaOH calculada =

Volume (mL) da solução da NaOH preparada =

Massa (ou volume e concentração) de $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ p. a. =

Reações e Cálculos.

Tabela I - Resultados da padronização da solução de NaOH

Equipes	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\text{KHC}_8\text{O}_4\text{H}_4$ (g, mL)										
NaOH (mL)										
NaOH (mol L^{-1})										

Concentração média da solução de NaOH (mol L^{-1}) $\pm s =$

Limite de confiança da média, para um nível de 95% =

- 5.2. Preparação e Padronização da solução de HCl

Volume (mL) calculado de HCl concentrado =

Volume (mL) da solução de HCl preparada =

Reações e Cálculos.

Tabela II - Resultados da padronização da solução de HCl

Equipes	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Na_2CO_3 (g, mL)										
NaOH (mL)										
HCl (mL)										
HCl (mol L^{-1})										

Concentração média da solução de HCl (mol L^{-1}) $\pm s =$

Limite de confiança da média, para um nível de 95% =

6. Conclusão
7. Bibliografia

PRÁTICA 06 - DETERMINAÇÃO DA ACIDEZ EM VINAGRE

1. ASSUNTOS ENVOLVIDOS

Titulação ácido-base. Determinação da acidez em amostras de vinagre. Exatidão e precisão de uma análise. Indicadores e determinação do ponto final da titulação.

2. OBJETIVO GERAL

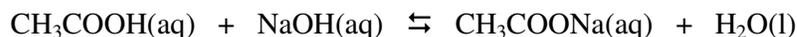
Determinar a acidez de produtos comerciais e comparar os resultados com a legislação vigente.

3. REAGENTES E MATERIAIS

Bureta volumétrica; béquer; erlenmeyer; pipetas volumétricas; balão volumétrico; proveta; suporte universal e garra para bureta; frasco lavador; balança analítica ($\pm 0,0001$ g); solução de NaOH padronizada; fenolftaleína (0,1% em etanol); amostras de vinagre.

4. INTRODUÇÃO

O ácido acético é um ácido fraco, $K_a = 1,75 \times 10^{-5}$, amplamente utilizado na produção, na forma de ácido acético industrial ($d=1,053$ g mL⁻¹ e 99,85% m/m). Segundo a Organização Mundial da Saúde, o vinagre deve conter 3,5 - 8,0% (m/v) de ácido acético, quando utilizado na alimentação. A acidez total do vinagre é determinada mediante titulação com uma solução padrão alcalina na presença de indicador fenolftaleína, segundo a reação:



5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

5.1. Pré-Titulação da Amostra. Pipetar 1,0 mL da amostra para um erlenmeyer, acrescentar em torno de 25 mL de água destilada e 2 gotas de fenolftaleína. Fazer uma titulação prévia com solução padrão de hidróxido de sódio, para determinar o consumo de titulante. Caso seja necessário, fazer diluição da amostra. Lembrando que a medição de volumes pequenos causam erros relativos grandes.

5.2. Preparação da solução diluída da amostra. Tendo como base a pré-titulação preparar volume de solução diluída em balão volumétrico disponível, que permita a utilização de alíquotas adequadas para as titulações.

5.3. Titulação da Amostra. Pipetar volume calculado de solução diluída num erlenmeyer, acrescentar cerca de 25 mL água destilada e 2 gotas de fenolftaleína. Titular com solução padrão de NaOH até coloração levemente rósea permanente. Anotar o volume gasto do titulante e calcular a porcentagem (% m/v) de ácido acético na amostra.

Sugestão de relatório:

1. Cabeçalho de Identificação
2. Título da Prática
3. Objetivo Geral
4. Materiais e Reagentes
5. Resultados

Concentração média da solução de NaOH (mol L⁻¹) $\pm s =$

Volume (mL) da amostra de vinagre analisada =

Volume (mL) da solução da amostra preparada =

Volume (mL) de alíquota da solução da amostra preparada =

Tabela I - Resultados da acidez no vinagre.

Equipes	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
NaOH (mL)										
CH ₃ COOH % (m/V)										

Porcentagem media (% m/v) de CH₃COOH \pm s na amostra =

Limite de confiança (intervalo de confiança) para um nível de 95% =

6. Conclusão

7. Bibliografia

PRÁTICA 07 - DETERMINAÇÃO DA ACIDEZ EM VINHO

1. ASSUNTOS ENVOLVIDOS

Titulação ácido-base. Determinação da acidez em amostras de vinho. Exatidão e precisão de uma análise. Determinação do ponto final da titulação.

2. OBJETIVO GERAL

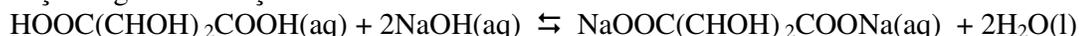
Determinar a acidez em amostras de vinho e comparar os resultados com a legislação vigente.

3. REAGENTES E MATERIAIS

Bureta volumétrica; béquer; erlenmeyer; pipetas volumétricas; balão volumétrico; proveta; suporte universal e garra para bureta; frasco lavador; balanças analítica ($\pm 0,0001$ g); NaOH $\approx 0,1$ mol L⁻¹ padrão; fenolftaleína (0,1% em etanol); amostras de vinagre.

4. INTRODUÇÃO

A acidez representa menos de 1% do volume total de um vinho, porém influi no seu sabor final, na sua cor e tempo de vida. A acidez é responsável pela conservação do vinho, atua como preservativo diminuindo a oxidação e desacelerando a variação do sabor. A acidez é responsável pelas sensações de frescor e de azedume, percebidas pelo nosso paladar. Os vinhos contêm ácidos orgânicos provenientes da fruta em cultivo como o ácido tartárico, málico, cítrico, oxálico, ascórbico, galacturônico e os ácidos formados na fermentação da fruta presentes em quantidades menores como o ácido succínico, o láctico, o acético, o pirúvico, o ceto-glutárico e outros, além de ácidos inorgânicos ou minerais na forma de sais. O ácido tartárico é o principal da uva e do vinho, representa a terça ou quarta parte dos ácidos no vinho (2 a 5 g L⁻¹), define o pH e oferece mais resistência ao ataque bacteriano. O ácido málico confere ao vinho sensações de verdor e aspereza, é muito instável, se encontra em concentrações menores, é o segundo ácido da uva (junto com o tartárico soma 90% dos ácidos da uva). A análise da acidez e a de açúcares é feita para definir o momento preciso da vindima (colheita), que estão com a qualidade para consumo da bebida. Eles indicam a evolução do líquido ao longo de sua vida útil. A acidez total, vinculada aos ácidos provenientes da uva e aqueles voláteis da fermentação, é expressa normalmente em gramas por litro de ácido tartárico. O ácido tartárico, (C₂H₄O₂(COOH)₂; MM=150,09 g mol⁻¹) é um ácido fraco diprótico, K_{a1} = 9,2 x 10⁻⁴ e K_{a2} = 4,3 x 10⁻⁵. A acidez total é determinada nos vinhos através da titulação segundo a reação:



5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

5.1. Pré-Titulação da Amostra. Pipetar 1,0 mL da amostra, acrescentar cerca de 25 mL de água destilada e 6 gotas de indicador azul de bromotimol. Titular com solução padrão de NaOH até a coloração azul permanente. Calcular o volume de alíquota de vinho que deve ser pipetado para que consuma um volume de solução de NaOH de aproximadamente 3/5 da capacidade da bureta.

5.2. Titulação da Amostra. Pipetar o volume da alíquota calculada no item anterior, transferir para um erlenmeyer, adicionar em torno de 25 mL água destilada e 6 gotas de azul de bromotimol. Titular com solução padrão de NaOH até a coloração azul permanente. Lembrando que o sistema passa por uma coloração verde intermediária. Anotar o volume gasto do titulante e calcular a porcentagem (% m/v) da acidez da amostra na forma de ácido tartárico.

Obs.: Para o vinho tinto utiliza-se a fenolftaleína como indicador, com o cuidado de que o ponto final seja evidenciado pelo aparecimento de uma coloração cinza-esverdeada, no vinho branco uma leve coloração rósea por mais de 30 segundos.

Sugestão de relatório:

1. Cabeçalho de Identificação
2. Título da Prática
3. Objetivo Geral
4. Reagentes e Materiais e
5. Resultados

Concentração média em mol L⁻¹ ± s da solução de NaOH =
 Volume da amostra de vinho analisada =

Tabela I - Resultados da acidez no vinho.

Equipes	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
NaOH (mL)										
C ₂ H ₄ O ₂ (COOH) ₂ , (%)										

Porcentagem média (% m/v) em C₂H₄O₂(COOH)₂ ± s na amostra =
 Limite de confiança (intervalo de confiança) para um nível de 95% =

6. Conclusão

7. Bibliografia

Referencia: <http://www.quimicaederivados.com.br/revista/qd453/atualidade2html>;
gplbh@terra.com.br; http://www.revistadevinhos.iol.pt/segredos_do_vinho/a_uva_195.

PRÁTICA 08 - DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE ANTIÁCIDA DE PRODUTOS FARMACÊUTICOS

1. ASSUNTOS ENVOLVIDOS

Titulação de retorno ácido-base; determinação do ponto final da titulação; determinação da capacidade de neutralização; exatidão e precisão de medidas.

2. OBJETIVO GERAL

Determinar a capacidade antiácida de produtos farmacêuticos e comparar os resultados com aqueles transcritos nas embalagens.

3. REAGENTES E MATERIAIS

Bureta de 25 mL; béqueres; erlenmeyer; pipetas volumétricas; suporte universal e garra para bureta; balança analítica; HCl $\approx 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ padrão; NaOH $\approx 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ padrão; vermelho de metila; amostra de leite de magnésia; comprimidos antiácidos.

4. INTRODUÇÃO

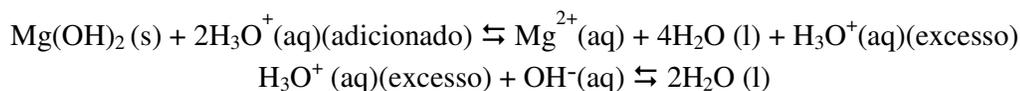
Antiácidas são drogas usadas para reduzir a acidez estomacal e aliviar a dor de vários distúrbios estomacais e duodenais, como: úlcera péptica e gastrite. Podem ser divididos em três classes: sais e bases alcalinos, antiácidos coloidais e outros antiácidos.

Sais de bases alcalinos são bases e sais inorgânicos com propriedades alcalinas. Atuam elevando o pH do conteúdo gástrico a 5. Os mais usados são: bicarbonato de cálcio, bicarbonato de sódio, carbonato de cálcio, citrato de sódio e de potássio, fosfato de alumínio e fosfato dibásico de cálcio e fosfato tribásico de cálcio, hidróxido de alumínio e magnésio.

Antiácidos coloidais são sais insolúveis com propriedades tamponantes. Atuam tamponando a acidez gástrica ao redor de pH 5. São exemplos: alumina e magnésio, citrato de amônio e bismuto, fosfato tribásico de magnésio, trissilicato de magnésio.

Antiácidos protetores da mucosa gástrica, tais como, subnitrito de bismuto, resina poliaminometilênica, mucina gástrica, também são utilizados.

Hidróxido de Magnésio. O hidróxido de magnésio, sob a forma de suspensão denominada de leite de magnésia, reage com quase todos os ácidos. Sua baixa solubilidade prolonga seu efeito neutralizante, tendo em vista, que o Mg(OH)_2 em excesso, permanece no estômago, reagindo com ácido subseqüentemente secretado. A especificação média para o leite de magnésia estabelece um mínimo de 8% em massa de Mg(OH)_2 . Para uma análise precisa deve-se medir tanto o magnésio em suspensão quanto o magnésio dissolvido. A titulação direta de uma alíquota da amostra é um tanto difícil, pois se trata de uma suspensão branca opaca em que as partículas de Mg(OH)_2 em suspensão podem causar erros ao aderirem às paredes do erlenmeyer, ficando fora do contato com o titulante ácido. Outra dificuldade que pode surgir em consequência da amostra ser opaca, é, não permitir a nítida percepção da mudança de coloração do indicador no ponto final. Um procedimento alternativo é a utilização de um método volumétrico indireto, denominado de titulação de retorno. Para sua determinação usa-se o seguinte princípio:



Hidróxido de Alumínio. É o composto de alumínio muito utilizado como antiácido. Sua capacidade neutralizante é baixa, mas prolongada. Em contato prolongado com a água, forma um sistema gelatinoso.

Neste experimento será determinada a capacidade de neutralização de amostras de antiácidos. Estas substâncias são alcalinas, assim a titulação direta requer um titulante ácido. Entretanto, a maioria destas não se dissolve em água e reagem muito lentamente com ácidos. Para resolver esta dificuldade, utiliza-se a titulação de retorno. Um excesso de um ácido forte (HCl) é adicionado a amostra de antiácido e a mistura é aquecida para garantir a completa reação. Uma quantidade de HCl é consumida pela reação com o antiácido. O excesso de ácido (HCl) é então titulado com NaOH para determinar quanto de HCl não reagiu. Subtraindo a quantidade de HCl que não reagiu da quantidade inicial obtém-se a quantidade que reagiu com o antiácido, fornecendo então uma medida exata da capacidade de neutralização do antiácido.

A digestão de proteínas dos alimentos é catalisada por uma enzima chamada pepsina. A atividade proteolítica da pepsina é inibida quando o pH do conteúdo estomacal for elevado (pH > 4,0). Estudos mostram que o HCl produzido pela estimulação gástrica varia de 1 a 22 mmol de HCl por hora, mas a produção média considerada “em excesso” é cerca de 10 mmol de HCl por hora. Portanto, uma dose de um antiácido deveria neutralizar em torno de 10 mmol de HCl por hora.

5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

5.1. Análise do Leite de Magnésia. Calcular e pesar uma amostra (sugestão: $\approx 0,4500$ g) em um erlenmeyer. Calcular o volume aproximado da solução de HCl padrão (sugestão: 25,00 mL) necessário para neutralizar completamente o $Mg(OH)_2$ (amostra contém cerca de 8 % $Mg(OH)_2$) e consumir aproximadamente 3/5 do volume de solução padrão de NaOH. Acrescentar aproximadamente 3 gotas de indicador fenolftaleína e titular com solução padrão de NaOH. Calcular a porcentagem (% m/m) de $Mg(OH)_2$ na amostra analisada.

5.2. Análise de comprimido antiácido. Triturar um comprimido dissolver com solução padrão de HCl num balão volumétrico (500 mL). Transferir 25,00 mL da solução da amostra em um erlenmeyer, adicionar 5 gotas de indicador vermelho de metila e titular com solução padrão de NaOH. Calcular a quantidade em miligramas de $CaCO_3$ por comprimido.

Sugestão de relatório:

1. Cabeçalho de Identificação
2. Título da Prática
3. Objetivo Geral
4. Materiais e Reagentes
5. Resultados e discussão

Concentração em $mol\ L^{-1}$ média de HCl $\pm s =$

Concentração em $mol\ L^{-1}$ média do NaOH $\pm s =$

5.1. Análise do Leite de Magnésia (Tabela I)

massa (mg) de amostra analisada =

Volume (mL) de solução de HCl adicionado =

Volume (mL) gasto de solução padrão de NaOH na titulação =

Porcentagem (m/v) de $Mg(OH)_2$ na amostra =

Tabela I - Resultados da análise do Leite de Magnésia.

Equipe	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
amostra (g)										
NaOH (mL)										
Mg(OH) ₂ (%)										

Porcentagem média de Mg(OH)₂ ± s =

Limite de confiança (intervalo de confiança) para um nível de 95% =

5.2. Análise do comprimido antiácido (Tabela II)

massa (g) de amostra analisada =

Volume (mL) de solução de HCl adicionado =

Volume (mL) gasto de solução padrão de NaOH na titulação =

Teor de CaCO₃ na amostra (mg/comprimido) =

Tabela II - Resultados da análise do comprimido antiácido.

Equipe	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
NaOH (mL)										
CaCO ₃ (mg/comp)										

Teor médio de CaCO₃ (mg/comprimido) ± s =

Limite de confiança (intervalo de confiança) para um nível de 95% =

PRÁTICA 09 - DETERMINAÇÃO GRAVIMÉTRICA DE FERRO EM SUPLEMENTO ALIMENTAR

1. ASSUNTOS ENVOLVIDOS

Compostos pouco solúveis: constante de solubilidade; precipitação e dissolução de precipitados; análise dos íons cálcio e/ou ferro.

2. OBJETIVO GERAL

Determinação do teor de ferro em uma amostra de suplemento alimentar empregando como metodologia a análise gravimétrica.

3. REAGENTES E MATERIAIS

Balança analítica; béqueres; chapa elétrica; funil de colo longo; papel filtração rápida; vidro relógio; proveta; cadinho de porcelana; forno mufla; dessecador; termômetro, bastão de vidro; sulfato de amônio e ferro(II) hexaidratado; ácido clorídrico concentrado; água oxigenada 3% (m/v); nitrato de amônio sólido; solução de hidróxido de amônio (1:3), solução de nitrato de amônio 1%(m/v); solução de nitrato de prata 0,01 mol L⁻¹.

4. INTRODUÇÃO.

Em uma análise gravimétrica utiliza-se uma seqüência de operações com o objetivo de determinar a quantidade de um constituinte em uma amostra. As etapas comumente usadas são: preparo da solução, precipitação, digestão, filtração, lavagem, secagem ou calcinação e pesagem.

As principais vantagens da análise gravimétrica são as facilidades de execução, boa reprodutibilidade e empregam-se equipamentos simples e de baixo custo. Por outro lado, a maior desvantagem é o tempo necessário para sua execução que geralmente é muito longo e pode está sujeito a erros acumulativos provenientes da falha de execução ou devido a elementos interferentes existente na amostra original.

5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

5.1. Dissolução da Amostra. Pesar cerca de 10 comprimidos (com precisão de 0,1 mg) da amostra contendo comprimidos triturados. Transferir para um béquer de 250 mL, dissolver com 20 mL de HCl 6 mol/L, cobrir com um vidro relógio e aquecer num banho de areia até a completa dissolução da amostra. Retirar e lavar o vidro relógio com água destilada, recolher o líquido no béquer. Filtrar a parte não solúvel em papel analítico rápido e lavar 4 vezes com solução de NH₄NO₃ 2% (m/v) recolher o filtrado em um balão volumétrico de 500 mL e descartar o papel de filtro com o precipitado.

5.2. Precipitação, filtração, lavagem, calcinação e pesagem. Transferir uma alíquota de 50,0 mL da amostra para um béquer, adicionar 2 mL de solução de H₂O₂ 3% (cerca de 40 gotas) para oxidar o ferro II a ferro III. Adicionar 2 mL de solução de NH₄NO₃ 0,5 g/mL (cerca de 40 gotas). Aquecer a solução até próximo da ebulição.

Adicionar lentamente sob agitação (gota a gota), solução de NH₃ 3 mol/L, volume suficiente para se ter um excesso de base, verificado pelo odor característico do vapor e por teste com papel indicador, (ou até que a coloração da solução a mude de vermelho para amarelo, pela adição de 6 gotas de indicador vermelho de metila). Ferver a mistura por um minuto, deixar sedimentar o precipitado e filtrar a solução ainda quente em papel de filtro quantitativo.

Lavar o béquer e o precipitado com pequenas porções de uma solução quente de NH₄NO₃ a 1% (m/v) contendo algumas gotas de uma solução de NH₃ (1:3) para garantir que a solução de

lavagem esteja alcalina. Usar cerca de 200 mL de solução de lavagem. Considerar o precipitado bem lavado, quando uma última porção de filtrado, acidificada com solução de ácido nítrico, não dar reação positiva com cloreto.

Transferir o papel filtro com precipitado para um cadinho de porcelana previamente aferido e calcinar o precipitado em forno mufla, inicialmente com a porta ligeiramente aberta para queimar o papel filtro em boas condições oxidantes e, após atingir 600 °C, com a porta fechada.

Continuar o aquecimento até a temperatura alcançar 1000°C e calcinar o sistema nesta temperatura por 30 minutos. Decorrido este tempo, o forno mufla é desligado, deixado resfriar até temperatura próxima de 300°C, quando o cadinho é transferido para um dessecador, e mantido até temperatura ambiente, sendo então, pesado. Da diferença de massas, cadinho com o calcinado e cadinho vazio, tem-se a massa de Fe₂O₃. A partir desta, calcular a porcentagem de ferro (55,85 g mol⁻¹) na amostra e a massa de FeSO₄ por comprimido.

Sugestão de relatório:

1. Cabeçalho de Identificação
2. Título da Prática
3. Objetivo Geral
4. Materiais e Reagentes
5. Resultados
 - 5.1. Determinação de ferro em suplemento alimentar

Tabela I - Resultados da determinação de ferro na amostra.

Equipes	Amostra (g)	Cadinho (g)	Cad. + Fe ₂ O ₃ (g)	Fe ₂ O ₃ (g)	FeSO ₄ (mg/comp.)	Fe %
1						
2						
3						
4						
5						
6						
7						
8						
9						
10						

Concentração média de FeSO₄ por comprimido (mg) ± s =

Limite de confiança (intervalo de confiança) para um nível de 95% =

6. Conclusão
7. Bibliografia

PRÁTICA 10 – DETERMINAÇÃO DE CLORETO EMPREGANDO O MÉTODO DE MOHR

1. ASSUNTOS ENVOLVIDOS

Titulação de precipitação. Determinação da concentração de cloreto de sódio em amostras de soro fisiológico. Exatidão e precisão de uma análise. Determinação do ponto final da titulação.

2. OBJETIVO GERAL

Determinar a concentração de cloreto de sódio em amostras de soro fisiológico e comparar os resultados com a legislação vigente.

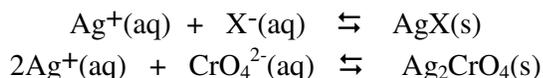
3. REAGENTES E MATERIAIS

Bureta volumétrica; béquer; erlenmeyer; pipetas volumétricas; balão volumétrico; proveta; suporte universal e garra para bureta; frasco lavador; balanças analítica ($\pm 0,0001$ g); AgNO_3 padronizado $\approx 0,05$ mol L^{-1} ; K_2CrO_4 (5%, m/v); NaCl sólido; amostras de soro fisiológico.

4. INTRODUÇÃO

Entre os métodos volumétricos de precipitação, os mais comuns são os que empregam solução padrão de nitrato de prata e são amplamente utilizados na determinação de haletos (cloreto, brometo e iodeto), tiocianato (SCN^-) e cianeto (CN^-) com formação de sais de prata pouco solúveis. Baseado nos diferentes tipos de indicadores existe três métodos: o Método de Mohr, o de Volhard e o de Fajans.

Método de Mohr: neste método, o haleto é titulado com uma solução padrão de nitrato de prata usando-se cromato de potássio como indicador. O ponto final da titulação é alcançado com o primeiro excesso de íons prata que reage com o indicador precipitando cromato de prata vermelho, segundo as reações:



Como esta titulação se baseia nas diferenças de solubilidade do AgX e Ag_2CrO_4 é muito importante a concentração adequada do indicador. Na prática, o ponto final ocorre um pouco além do ponto de equivalência, devido à necessidade de se adicionar excesso de Ag^+ para precipitar Ag_2CrO_4 em quantidade suficiente para ser notado visualmente. Este método requer que uma titulação em branco seja feita, para que o erro cometido na detecção do ponto final possa ser corrigido. O valor gasto na prova do branco obtido deve ser subtraído do valor gasto na titulação.

5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

5.1. Preparação da Solução de AgNO_3 ($169,87$ g mol^{-1}) $\approx 0,05$ mol L^{-1} .

Calcular a quantidade de nitrato de prata necessário para preparar 100 mL de solução.

5.2. Padronização da Solução de AgNO_3 $\approx 0,05$ mol L^{-1} com NaCl padrão.

Pesar aproximadamente 0,05 g de uma amostra de NaCl previamente seco ($58,44$ g mol^{-1}) numa balança analítica ($\pm 0,0001$ g) ou pipetar um volume adequado de solução padrão de NaCl. Dissolver a amostra com cerca de 20 a 30 mL de água destilada, adicionar 1,0 mL de

solução de K_2CrO_4 5% (m/v) e titular com $AgNO_3$ até o aparecimento do precipitado avermelhado. Anotar o volume gasto, efetuar a prova do branco.

Prova de um Branco. Adicionar em um novo erlenmeyer quantidade de água destilada correspondente ao volume final contido no erlenmeyer da titulação anterior. Acrescentar 1,0 mL de cromato de potássio e aproximadamente 0,25 g de $CaCO_3$, e titular até o aparecimento da coloração semelhante a da titulação anterior (comparar as cores sob agitação). Anotar o volume de titulante e subtrair daquele gasto na titulação do cloreto. Utilizar o volume corrigido para calcular a concentração molar da solução de nitrato de prata.

5.3. Análise de Soro Fisiológico

5.3.1. Pré-Titulação da Amostra. Pipetar 1,0 mL da amostra num erlenmeyer, acrescentar em torno de 30 mL de água destilada e 1,0 mL de K_2CrO_4 5%. Fazer uma titulação prévia com solução padrão de $AgNO_3$ para determinar o consumo de titulante. Calcular o volume da amostra que deve ser pipetado para consumir cerca de 3/5 capacidade da bureta de solução padrão de $AgNO_3$. Caso seja necessário, fazer diluição da amostra.

5.3.2. Análise da Amostra. Pipetar o volume calculado no item 5.3.1, transferir para um erlenmeyer, adicionar cerca de 20 mL água destilada e 1 mL de K_2CrO_4 5%. Titular com solução padrão de $AgNO_3$ até a precipitação do cromato de prata vermelho. Fazer a prova do branco e calcular o volume corrigido. Determinar a % (m/v) de cloreto e de cloreto de sódio na amostra.

Sugestão de relatório:

1. Cabeçalho de Identificação
2. Título da Prática
3. Objetivo Geral
4. Materiais e Reagentes
5. Resultados e discussão

5.1. Preparação e Padronização do $AgNO_3$ (Tabela I)

Massa (g) de NaCl p.a. ou volume de solução.....mol L^{-1} (padrão) =

Volume prova do branco =

Volumes (mL) gastos de $AgNO_3$ =

Volume (mL) de $AgNO_3$ corrigido =

Tabela I. Resultados da padronização da solução de $AgNO_3$.

Equipes	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
NaCl (g)										
$AgNO_3$ (mL)										
$AgNO_3$ (mol L^{-1})										

Concentração média da solução de $AgNO_3$ (mol L^{-1}) $\pm s$ =

Limite de confiança (intervalo de confiança) para um nível de 95% =

5.2. Análise da amostra de soro fisiológico (Tabela 2)

Volume (mL) da amostra analisada =

Volume (mL) gasto (corrigido) da solução padrão =

Tabela II. Resultados da % de NaCl na amostra de soro fisiológico.

Equipes	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$AgNO_3$ (mL)										
NaCl %										

Porcentagem média (% m/v) de NaCl na amostra $\pm s$ =

Limite de confiança (intervalo de confiança) para um nível de 95% =

6. Conclusão
7. Bibliografia

PRÁTICA 11 – DETERMINAÇÃO DE IODETO ATRAVÉS DO MÉTODO DE FAJANS

1. ASSUNTOS ENVOLVIDOS

Titulação de precipitação. Determinação da concentração de iodeto em amostras de xarope. Exatidão e precisão de uma análise. Determinação do ponto final da titulação.

2. OBJETIVO GERAL

Determinar a concentração de iodeto de potássio em amostras de xarope de KI e comparar os resultados com valores de referência.

3. REAGENTES E MATERIAIS

Bureta volumétrica; béquer; erlenmeyer; pipetas volumétricas; balão volumétrico; proveta; suporte universal e garra para bureta; frasco lavador; balanças analítica ($\pm 0,0001$ g); AgNO_3 padronizado $\approx 0,05 \text{ mol L}^{-1}$; eosina 0,1% em álcool 70% (m/v); NaCl sólido; amostras de xarope de iodeto de potássio.

4. INTRODUÇÃO

Xaropes de iodeto de potássio são classificados como agentes antitussígenos. Estes agentes ajudam a reduzir a frequência da tosse. A tosse é um reflexo fisiológico de proteção, parcialmente sob o controle voluntário, e sua função é expelir substâncias irritantes ou excesso de secreções do trato respiratório. Os antitussígenos podem agir elevando o limiar do centro da tosse ou por reduzir o número de impulsos transmitidos ao centro da tosse por receptores periféricos.

Entre os métodos volumétricos de precipitação, os mais comuns são os que empregam solução padrão de nitrato de prata e são amplamente utilizados na determinação de haletos (cloreto, brometo e iodeto), tiocianato (SCN^-) e cianeto (CN^-) com formação de sais de prata pouco solúveis. Baseado nos diferentes tipos de indicadores existe três métodos: o Método de Mohr, o de Volhard e o de Fajans.

Método de Fajans: neste método, o haleto é titulado diretamente com uma solução padrão de nitrato de prata usando-se indicadores de adsorção para localizar o ponto final da titulação que é alcançado com o primeiro excesso de íons prata.

Este método baseia-se na mudança de coloração que certos corantes orgânicos (usados como indicadores) de elevada massa molecular (geralmente maior que 150), apresentam ao serem adsorvidos sobre a superfície de determinados precipitados. O indicador existe em solução geralmente na forma aniônica. As partículas do precipitado, antes do ponto de equivalência, atrairão os íons haletos que estão em excesso na solução, formando a primeira camada de adsorção com carga negativa, atraindo como contra-íons os cátions da solução ($\text{AgX} : \text{X}^- :: \text{Na}^+$). Após o ponto de equivalência, o primeiro excesso de íons prata se adsorverá sobre o precipitado, formando a primeira camada de adsorção, carregada positivamente, neste momento o ânion do indicador será atraído como contra-íon ($\text{AgX} : \text{Ag}^+ :: \text{In}^-$). A cor do indicador adsorvido sobre o precipitado é diferente daquela do indicador livre. Exemplos de indicadores de adsorção comumente usados: eosina, fluoresceína e diclorofluoresceína.

5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

5.1. Análise de Xarope de iodeto de potássio

5.1.1. Pré-Titulação. Pipetar 1 mL da amostra, acrescentar cerca de 20 a 30 mL de água destilada e 10 gotas de eosina 0,1%. Fazer uma titulação prévia com solução de AgNO_3

padrão para determinar o consumo de titulante. Calcular o volume de amostra que deve ser pipetado para consumir cerca de 3/5 da capacidade da bureta de solução padrão de AgNO_3 .

5.1.2. Análise da Amostra. Pipetar o volume calculado no item 5.1.1 para um erlenmeyer, adicionar cerca de 20 a 30 mL água destilada e 10 gotas de eosina. Titular com solução de AgNO_3 sob forte agitação para se obter uma boa viragem do indicador (cor púrpura). Anotar o volume gasto de titulante e calcular a % de iodeto de potássio na amostra.

Sugestão de relatório:

1. Cabeçalho de Identificação
2. Título da Prática
3. Objetivo Geral
4. Materiais e Reagentes
5. Resultados e discussão
- 5.1. Análise da amostra de xarope (Tabela I)

Volume (mL) de amostra analisada =

Volume (mL) gasto de solução padrão de AgNO_3 =

Tabela I – Resultados da % de KI na amostra de xarope de iodeto de potássio

Equipes	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
AgNO_3 (mL)										
KI %										
KI (mg/5mL)										

Porcentagem média (% , m/v) de KI na amostra $\pm s$ =

Limite de confiança (intervalo de confiança) para um nível de 95%

6. Conclusão

7. Bibliografia

PRÁTICA 12 - DETERMINAÇÃO DE BROMETO EMPREGANDO O MÉTODO DE VOLHARD

1. ASSUNTOS ENVOLVIDOS

Titulação de precipitação. Determinação da concentração de brometo em amostras de sais. Determinação da pureza do sal. Exatidão e precisão de uma análise. Determinação do ponto final da titulação.

2. OBJETIVO GERAL

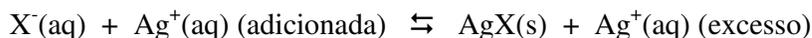
Determinar a concentração de brometo de potássio em amostras de sais de brometo de potássio. Determinar a pureza do sal.

3. REAGENTES E MATERIAIS

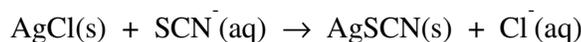
Bureta volumétrica; béquer; erlenmeyer; pipetas volumétricas; balão volumétrico; proveta; suporte universal e garra para bureta; frasco lavador; balanças analítica ($\pm 0,0001$ g); AgNO_3 padronizado $0,0500 \text{ mol L}^{-1}$; solução saturada de $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$; NaCl sólido; amostra de sal de brometo de potássio.

4. INTRODUÇÃO

Método de Volhard: É um método indireto para determinação de haletos e tiocianatos que precipitam com os íons prata. Adiciona-se um excesso de solução de nitrato de prata à solução contendo o analito. O excesso da prata é titulado com uma solução padrão de tiocianato, usando-se íons $\text{Fe}(\text{III})$ como indicador, segundo as reações:



Para titular brometo e iodeto não é necessário remover o precipitado antes da reação com tiocianato. Por outro lado, na titulação de cloreto, o precipitado de cloreto de prata é mais solúvel que o tiocianato de prata e por isso deve ser removido da solução antes da titulação com tiocianato.



Uma alternativa pode ser a adição de pequena quantidade de nitrobenzeno à solução, o qual recobrirá as partículas de cloreto de prata, impedindo-as de reagirem com tiocianato. Obs.: o método de Volhard poderá ser utilizado para determinar o teor de KBr numa amostra de sal, ou KI no xarope, e então comparado com resultados do método de Fajans.

5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

5.1. Preparação e Padronização da Solução de KSCN ($97,18 \text{ g mol}^{-1}$) $\approx 0,05 \text{ mol L}^{-1}$. Calcular e pesar quantidade de KSCN para preparar uma solução de aproximadamente $0,05 \text{ mol L}^{-1}$. Dissolver em água destilada, transferir e completar para um balão volumétrico. Pipetar quantidade de solução padrão de AgNO_3 a ser titulada com essa solução de KSCN que consuma aproximadamente $3/5$ da capacidade de uma bureta com o titulante e transferindo para um erlenmeyer. Adicionar 5 mL de HNO_3 6 mol L^{-1} , $1,0 \text{ mL}$ de solução saturada de $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ (indicador) e titular com a solução de KSCN até a primeira mudança perceptível da coloração alaranjado-vermelho. Isto ocorre cerca de 1% antes do ponto de equivalência devido ao fato dos íons prata estarem adsorvidos na superfície do precipitado. Continuar a

titulação até o aparecimento de uma coloração avermelhada persistente sob forte agitação. Determinar a concentração de KSCN.

5.2. Análise da amostra de sal de brometo de potássio. Titulação de retorno: método indireto. Pesar aproximadamente 0,07 g ($\pm 0,0001$ g) de amostra em um erlenmeyer, dissolver com cerca de 20 a 30 mL de água destilada e acrescentar 5 mL de HNO_3 6 mol L^{-1} . Calcular o volume aproximado (sugestão $\approx 25,0$ mL) de $\text{AgNO}_3 \approx 0,05$ mol L^{-1} padrão que se deve adicionar para precipitar todo brometo e manter um excesso. Acrescentar 1,0 mL de solução saturada de $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$, (indicador), titular com a solução padrão de KSCN mantendo o sistema sob forte agitação até o aparecimento de uma coloração marrom-avermelhada persistente. Calcular a % (m/v) de brometo de potássio na amostra.

Sugestão de relatório:

1. Cabeçalho de Identificação
2. Título da Prática
3. Objetivo Geral
4. Materiais e Reagentes

5. Resultados

5.1. Preparação e Padronização da solução de KSCN (Tabela I)

Volume (mL) de solução padrão de AgNO_3 usado na padronização =

Volumes gasto (mL) de solução de KSCN =

Tabela I – Resultados da padronização da solução de KSCN

Equipes	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
KSCN (mL)										
KSCN(mol L^{-1})										

Concentração média da solução de KSCN (mol L^{-1}) $\pm s$ =

Limite de confiança (intervalo de confiança) para um nível de 95% =

5.2. Análise da amostra de sal (Método de Volhard) (Tabela 2)

Volume (mL) de solução de AgNO_3 adicionado =

Volume (mL) gasto de solução de KSCN =

Tabela II. Resultados da análise da % de KBr na amostra de sal

Equipes	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
KSCN (mL)										
KBr (%)										

Porcentagem (% , m/v) média de KBr na amostra $\pm s$ =

Limite de confiança (intervalo de confiança) para um nível de 95% =

6. Conclusão

7. Bibliografia

PRÁTICA 13 – EQUILÍBRIOS SIMULTÂNEOS DE PRECIPITAÇÃO, COMPLEXAÇÃO E ÓXIDO-REDUÇÃO

1. ASSUNTOS ENVOLVIDOS

Compostos pouco solúveis: produto de solubilidade. Conceito de complexo. Constantes de estabilidade de complexos. Efeito do íon comum. Perturbação de equilíbrio de complexação. Extração com solventes. Óxido-redução: estequiometria, potencial padrão de óxido-redução. Equilíbrios químicos de óxido-redução e sua perturbação do equilíbrio.

2. OBJETIVO GERAL

Estudar reações de complexação e interpretar o deslocamento do equilíbrio químico. Interpretar a perturbação de um equilíbrio de precipitação ou de complexação devido à oxidação ou redução das espécies presentes.

3. REAGENTES E MATERIAIS

Cloreto férrico solução saturada e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$; tiocianato de amônio solução saturada e $0,10 \text{ mol L}^{-1}$; cloreto de sódio solução saturada; cloreto de amônio solução saturada; sulfato de cobre $0,10 \text{ mol L}^{-1}$; amônia $1,0 \text{ mol L}^{-1}$; ácido sulfúrico $1,0 \text{ mol L}^{-1}$; brometo de potássio $0,10 \text{ mol L}^{-1}$; cloreto férrico $0,10 \text{ mol L}^{-1}$; iodeto de potássio $0,10 \text{ mol L}^{-1}$; hidróxido de sódio $0,10 \text{ mol L}^{-1}$; tiocianato de amônio $1,0 \text{ mol L}^{-1}$; fluoreto de sódio $0,10 \text{ mol L}^{-1}$; água de cloro $3,0 \text{ mol L}^{-1}$; éter etílico ou álcool amílico; Clorofórmio (Tóxico: evite inalação); água destilada; frasco lavador; pipetas graduadas; tubos de ensaio; conta-gotas; béquer de 50 cm^3 ; grade suporte com tubos de ensaio; centrífuga.

4. INTRODUÇÃO

A formação de complexos é indispensável para aumentar a seletividade de um grande número de reações usadas em análises. Do ponto de vista analítico é importante porque as propriedades de um íon de metal, incluso num complexo, alteram total ou parcialmente, segundo a maior ou menor estabilidade do complexo.

Complexação é uma reação entre um ácido de Lewis (íon de metal) e uma base de Lewis (ligante). Dessa forma, o conceito mais adequado para um complexo é o de uma espécie poliatômica, constituída de um íon de metal (ácido de Lewis) e de um determinado número de ligantes (bases de Lewis), coordenando o íon de metal. Os ligantes podem ser neutros (H_2O , NH_3 ...) ou aniônicos (SCN^- , Cl^- , OH^- , CN^- ...).

O número de coordenação do complexo é o número total de ligações com o íon central (ácido de Lewis) e dependendo do tamanho do íon de metal e dos ligantes, podem ser classificados de acordo com o número de pares de elétrons disponíveis.

-Monodentados: ocupam somente uma posição de coordenação, cedendo apenas um par de elétrons. Exemplos: NH_3 ; CN^- ; Cl^- ; OH^- .

-Polidentados: ocupam mais de uma posição de coordenação, cedendo mais de um par de elétrons. Neste caso o complexo é denominado de quelato e o ligante, agente quelante. Exemplo: etilenodiamina; oxima; dimetilgloxima; EDTA; etc.

Uma reação de complexação entre um metal M e um ligante L, omitindo-se as respectivas cargas, pode ser representada por:



A respectiva expressão da constante do equilíbrio químico é dada por:

$$K_f = \frac{[\text{ML}_n]}{[\text{M}][\text{L}]^n} \quad \frac{1}{K_f} = \frac{[\text{M}][\text{L}]^n}{[\text{ML}_n]} = K_d \quad \text{Onde, } K_f$$

representa a constante de formação ou de estabilidade do complexo. O inverso, K_d é a

constante de dissociação ou de instabilidade. A magnitude destas constantes serve para avaliar as possibilidades da reação como método de determinação ou separação.

5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Para a realização desta experiência foram escolhidos os sistemas de Ag^+/NH_3 , $\text{Fe}^{3+}/\text{SCN}^-$ e $\text{Cu}^{2+}/\text{NH}_3$.

5.1. Sistema Ag^+/NH_3

Num tubo de ensaio contendo 0,5 mL de água destilada, acrescentar 2 gotas de solução de nitrato de prata 0,050 mol/L e 2 gotas de solução de cloreto de sódio 0,050 mol/L. Agitar, observar e preencher Tabela I (item 1). Em seguida adicionar gotas em excesso de amônia 1,0 mol L⁻¹, observar e preencher Tabela I.

5.2. Sistema $\text{Fe}^{3+}/\text{SCN}^-$

5.2.1. Num tubo de ensaio contendo 0,5 mL de água destilada, acrescentar 1 gota de solução de cloreto férrico 0,1 mol L⁻¹ e 2 gotas de solução de tiocianato de amônio 0,1 mol/L, agitar até homogeneização. Observar e preencher Tabela I. Adicionar cuidadosamente, 10 gotas de álcool amílico, agitar bem e preencher Tabela I.

5.2.2. Transferir 4 mL de água destilada para um tubo de ensaio, acrescentar 4 gotas de solução de cloreto férrico 0,1 mol L⁻¹ e 2 gotas de solução de tiocianato de amônio 0,1 mol L⁻¹ e agitar.

Dividir o conteúdo em quantidades aproximadas para 4 tubos de ensaio devidamente posicionados, sendo que o tubo 1 servirá de referência. Ao tubo 2 adicionar seis gotas de solução saturada de cloreto de sódio, agitar e comparar com o tubo 1. Anotar as observações na Tabela II. Ao tubo 3 adicionar uma gota de solução saturada do tiocianato de amônio, homogeneizar e comparar com o tubo 1. Registrar as observações na Tabela II. Ao tubo 4 adicionar gota a gota, sob agitação, fluoreto de sódio 0,10 mol L⁻¹ e preencher Tabela II.

Tabela I - Formação de complexo e extração com solventes.

Sistema	Cor	Equação de formação do complexo	Constante de estabilidade
Ag^+/NH_3			
$\text{Fe}^{3+}/\text{SCN}^-$ (fase aquosa)		$\text{Fe}^{3+} + \text{SCN}^- \rightleftharpoons \text{FeSCN}^{2+}$ $\text{FeSCN}^{2+} + \text{SCN}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{SCN})_2^+$ <p>.....</p> <p>.....</p> $\text{Fe}(\text{SCN})_5^{2-} + \text{SCN}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{SCN})_6^{3-}$	$K_{f1} = \frac{[\text{FeSCN}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{SCN}^-]} = 200$ $K_{f2} = \frac{[\text{Fe}(\text{SCN})_2^+]}{[\text{FeSCN}^{2+}][\text{SCN}^-]} = 20 \dots\dots$ <p>.....</p> $K_{f6} = \frac{[\text{Fe}(\text{SCN})_6^{3-}]}{[\text{Fe}(\text{SCN})_5^{2-}][\text{SCN}^-]}$
$\text{Fe}^{3+}/\text{SCN}^-$ (fase álcool amílico)		Explicação da mudança de cor	
		Fase aq.: Fase org.:	

Tabela II - Formação de complexo e deslocamento do equilíbrio químico devido a perturbações ao meio.*

Tubo	Cor	Equação de formação do complexo
1		$\text{FeCl}^{2+} + \text{SCN}^- \rightleftharpoons \text{FeSCN}^{2+} + \text{Cl}^-$
2		
3		
4		

*Considerar apenas a formação de complexo envolvendo o íon de metal com um ligante.

5.3. Sistema $\text{Cu}^{2+}/\text{NH}_3$

5.3.1. Transferir para um tubo de ensaio 10 gotas de solução de sulfato de cobre $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, adicionar 1 gota de solução de amônia $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, agitar e observar a formação de precipitado. Preencher Tabela III. Continuar a adição de solução de amônia $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ gota a gota, até dissolução do precipitado e preencher Tabela III. Em seguida adicionar gota a gota, sob observação, solução de ácido sulfúrico $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ até ocorrer uma nítida transformação.

Nota: Interpretar os resultados de cada item, apresentando as equações químicas e as expressões das constantes de equilíbrio. Discutir a perturbação e o estabelecimento de novo equilíbrio químico segundo o Princípio de Le Châtelier.

Tabela III - Formação de complexo e deslocamento do equilíbrio químico.

Sistema	Observações e equações químicas
$\text{Cu}^{2+}/\text{NH}_3$	
$\text{Cu}^{2+}/\text{NH}_3 \text{ exc.}$	
Adição de H_2SO_4	

5.4. Equilíbrio de óxido-redução

5.4.1 – Coloque num tubo de ensaio 1 mL de solução de cloreto férrico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e adicione 1 mL de solução de tiocianato de amônio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (item 1). Separe a solução em dois tubos de ensaio. Num deles adicione iodeto de potássio $0,1 \text{ mol/L}$ e no outro brometo de potássio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Em seguida, acrescente clorofórmio aos tubos, agite e compare os dois sistemas. Verifique se houve mudança de cor na fase orgânica. Preencha a Tabela IV.

5.4.2. Coloque em 2 tubos de ensaio 1 mL de cloreto férrico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em cada um, adicione solução de iodeto de potássio $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ em um tubo e brometo de potássio $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ no outro e agite (item 2). Acrescente clorofórmio aos tubos, agite e observe. Complete a Tabela IV.

5.4.3. Coloque num tubo de ensaio 0,5 mL de solução de cloreto férrico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e adicione solução de hidróxido de sódio (item 3). Centrifugue e retire o sobrenadante. Ao resíduo adicione gota a gota solução de iodeto de potássio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, fazendo com que os reagentes entrem em contato. Acrescente clorofórmio, agite e observe. Complete a Tabela IV.

Tabela IV - Formação de precipitado e reações de óxido-redução.

Item	Observações e equações químicas
1	
adição de KI	

adição de CHCl_3	
adição de KBr	
adição de CHCl_3	
2	
adição de KI	
adição de CHCl_3	
adição de KBr	
adição de CHCl_3	
3	
adição de KI	
adição de CHCl_3	

Tabela V - Semi-reações e potenciais padrões

Semi-reações	E° (V)
$\text{Cl}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	+ 1,359
$\text{Br}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	+ 1,065
$\text{Pb}^{2+} + \text{I}_2 + 2e^- \rightleftharpoons \text{PbI}_{2(s)}$	+ 0,774
$\text{Fe}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	+ 0,771
$\text{FeSCN}^{2+} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{SCN}^-$	+ 0,635
$\text{I}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{I}^-$	+ 0,536
$2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2$	0,000
$\text{Fe}(\text{OH})_3 + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	- 0,560

Questionário:

1 - A partir das reações e das constantes de formação dos complexos $K_{fl}(\text{FeCl}^{2+}) = 30$ e $K_{fl}(\text{FeSCN}^{2+}) = 200$, pede-se:

a) A expressão da constante de equilíbrio simultâneo (K) e o valor da mesma para a reação:



b) Partindo-se de quantidades iguais de íons cloreto e tiocianato, predizer em que sentido o equilíbrio da reação acima se deslocará.

2 - O que é observado no item 5.2.1 após a adição do solvente orgânico?

3 - Tendo em vista as mudanças observadas no item 5.2.2, discutir o equilíbrio químico.

4 - Discutir as reações químicas observadas no item 5.3.

5 - Escrever a reação do íon complexo FeSCN^{2+} com iodeto e com brometo, respectivamente (5.4.1), calcular os potenciais padrões e discutir a espontaneidade das mesmas.

6 - Apresentar as equações químicas, calcular os potenciais padrões e discutir a espontaneidade das reações estudadas no item 5.4.2 e 5.4.3.

PRÁTICA 14 – DETERMINAÇÃO DE CÁLCIO E MAGNÉSIO EM PRODUTOS COMERCIAIS

1. ASSUNTOS ENVOLVIDOS

Titulação envolvendo reações de complexação. Utilização de indicadores metalocrômicos. Determinação da concentração de cálcio e magnésio. Exatidão e precisão de uma análise.

2. OBJETIVO GERAL

Determinar a concentração de cálcio e magnésio em amostras comerciais, utilizando métodos volumétricos de formação de complexos.

3. REAGENTES E MATERIAIS

Bureta volumétrica; béquer; erlenmeyer; pipetas volumétricas; balão volumétrico; proveta; suporte universal e garra para bureta; frasco lavador; balança analítica ($\pm 0,0001$ g); solução de EDTA $\approx 0,02$ mol L⁻¹; indicador eriocromo-T (0,5 g em 100 mL etanol); CaCO₃ p.a. sólido; NaOH 1 mol L⁻¹; KCN sólido; MgCl₂.6H₂O; HCl 6 mol L⁻¹; tampão de amônio (pH=10); amostras de leite e lei de magnésia.

4. INTRODUÇÃO

A análise volumétrica de complexação é um método analítico que compreende a titulação de íons de metais com espécies ligantes ou complexantes. O agente complexante mais utilizado é o ácido etilenodiaminotetracético (EDTA). O EDTA em solução aquosa, forma complexos estáveis de estequiometria 1:1 com um grande número de íons de metais. O EDTA pode ser obtido com alta pureza, na forma do ácido propriamente dito ou na forma do sal dissódico diidratado. As duas formas possuem elevada massa molar, mas o sal dissódico tem a vantagem de ser bem mais solúvel em água. Um composto orgânico que é capaz de utilizar dois ou mais grupos para formar ligações coordenadas com um íon de metal é denominado de agente quelante e o complexo formado, quelato. A estrutura química do EDTA é apresentada na Figura 1.

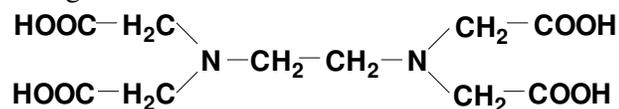
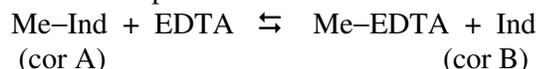


Figura 1 - Estrutura química do EDTA.

Os dois átomos de nitrogênio possuem par de elétrons disponível capazes de formar ligações coordenadas com um íon de metal, assim como os quatro grupos carboxílicos quando dissociados. Portanto, existe a capacidade do EDTA disponibilizar em sua estrutura, seis grupos complexantes. Este agente complexante pode ser representado pelo símbolo H₄Y. O ligante não protonado Y⁴⁻, é a espécie que complexa os íons de metal. A Figura 2 ilustra a estrutura do complexo de cálcio-EDTA. O ponto de viragem das titulações complexométricas é determinado com indicadores metalocrômicos. Os indicadores mais comumente usados são: negro de eriocromo T, alaranjado de xilenol, calcon, calmagita, murexida, violeta de pirocatecol e outros. Os indicadores metalocrômicos são corantes orgânicos coloridos que formam quelatos com os íons metálicos. O quelato tem uma cor diferente daquela do indicador livre. Para que este processo ocorra na prática, é necessário que a estabilidade do complexo metal-Indicador seja menor que a do metal-EDTA. Caso isto não aconteça, o EDTA não deslocará o metal do complexo metal-Indicador.



O indicador negro de eriocromo T não pode ser empregado na titulação direta do cálcio com EDTA porque a formação do complexo cálcio-indicador provoca uma mudança de coloração pouco definida no ponto final da titulação. Para evitar este problema, adiciona-se uma pequena quantidade de Mg^{2+} à solução onde o Ca^{2+} é analisado. O complexo Ca-EDTA é mais estável do que o complexo Mg-EDTA e, portanto, é titulado primeiro. Neste caso, deve-se fazer uma correção para compensar a quantidade de EDTA usada para a complexação do Mg^{2+} adicionado.

Uma técnica melhor consiste em adicionar o Mg^{2+} à solução de EDTA e não à solução de cálcio como descrito anteriormente. Estes íons Mg^{2+} reagem rapidamente com o EDTA formando o complexo Mg-EDTA, causando uma redução na concentração molar do EDTA, de tal modo que esta solução deve ser padronizada após a adição do Mg^{2+} . Esta padronização pode ser feita por meio de uma titulação com $CaCO_3$ dissolvido em ácido clorídrico, ajustando-se o pH, adicionando o indicador a solução e titulando com EDTA. Nesta segunda alternativa não há necessidade de se efetuar nenhuma correção para a quantidade de Mg^{2+} adicionado, pois este já é considerado na padronização do EDTA.

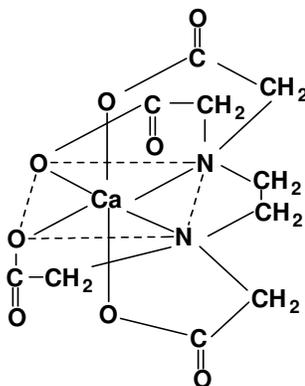


Figura 2 - Estrutura do complexo cálcio-EDTA.

De todos os minerais presentes no corpo humano o elemento cálcio é o mais abundante: 98% deste elemento estão presentes nos ossos e 1% nos dentes, o restante em todos os outros tecidos. Trata-se de um elemento essencial para determinadas reações metabólicas tais como a contração muscular. O soro sanguíneo contém de 4,5 a 5,5 mmol/L⁻¹ de cálcio e um aumento ou decréscimo significativo de cálcio produz sintomas patológicos como a hipocalcemia, que ocorre quando a concentração de cálcio cai para 3,5 mmol L⁻¹, resultado de uma deficiência de hormônio paratireóide ou de uma deficiência em vitamina D. O tratamento padrão de um paciente hipocalcêmico consiste na injeção intravenosa de gluconato de cálcio, extrato de paratireóide e vitamina D. Em casos menos agudos, 1 a 5 gramas de carbonato ou gluconato de cálcio devem ser administrados oralmente três vezes ao dia. Gluconato de cálcio é encontrado em tabletes ou em solução. O ânion é resultante de um ácido orgânico fraco, sendo capaz de reduzir a acidez estomacal, propriedade não apresentada pelo íon cloreto.

5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

5.1. Tampão de amônio pH = 10. Calcular e pesar massa de NH_4Cl e medir volume de NH_3 concentrado necessário para preparar volume desejado de uma solução tampão de amônio pH=10 na concentração 0,1 mol L⁻¹. Este tampão deve ser armazenado em frasco de polietileno, tendo em vista, que em recipientes de vidro ocorre passagem de íons de metais para a solução.

5.2. Solução de Eriocromo T. Dissolver quantidade correspondente a 0,5% (m/v) de negro de indicador Eriocromo-T em etanol. A solução de indicador deve ser preparada recentemente, pois é instável.

5.3. Solução de EDTA $\approx 0,02 \text{ mol L}^{-1}$. Calcular e pesar em um béquer, massa do sal $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ necessária para preparar 100 mL de uma solução $0,02 \text{ mol L}^{-1}$. Acrescentar 0,005 g de $\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, dissolver com água destilada, transferir para um balão volumétrico de 100 mL e completar volume com água destilada e homogeneizar o sistema. Esta solução deve ser armazenada em frasco de polietileno. Caso seja necessário, outros volumes de solução poderão ser preparados mantendo-se a proporção.

5.4. Padronização da solução de EDTA $\approx 0,02 \text{ mol L}^{-1}$. Pesar 0,5005 g de CaCO_3 p.a. previamente dessecado e dissolver num béquer utilizando a mínima quantidade de solução de HCl 1:1. Evaporar até quase a secura, redissolver em água destilada e transferir para um balão volumétrico de 250 mL (Ca^{2+} $0,02000 \text{ mol L}^{-1}$). Pipetar para um erlenmeyer uma alíquota de 15,0 mL desta solução, acrescentar 10 mL de tampão de amônio, 4 gotas de indicador negro de Eriocromo T e titular com a solução de EDTA. Calcular a concentração da solução de EDTA e preencher a Tabela I.

5.5. Análise de cálcio no Leite.

5.5.1. Pré-titulação da amostra. Pipetar 1,0 mL da amostra, acrescentar cerca de 20 a 30 mL de água destilada, 2 mL de tampão amônio, 4 gotas de Eriocromo T e titular com a solução de padrão EDTA. Determinar o consumo aproximado do titulante. Calcular o volume de alíquota da amostra que deve ser pipetada para consumir cerca de 3/5 da capacidade da bureta, de solução padrão de EDTA.

5.5.2. Análise da amostra. Pipetar o volume de amostra calculado a partir do item 5.5.1 e titular conforme o procedimento do item 5.4. Calcular a concentração de cálcio e magnésio em mg/200 mL no leite e preencher a Tabela II.

5.6. Análise de cálcio em suplemento alimentar.

5.6.1. Preparação da solução da amostra. Triturar um comprimido, dissolver em 30 mL de HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e diluir com água destilada num balão volumétrico de 1000 mL.

5.6.2. Pré-titulação. Pipetar 1 mL da amostra, acrescentar cerca de 20 a 30 mL de água destilada, adicionar 2 mL de tampão de amônio (pH=10), 4 gotas de indicador Eriocromo-T e titular com solução padrão de EDTA até a mudança de coloração vermelho vinho para azul. Calcular o volume da amostra que deve ser pipetado para fazer a análise.

5.6.3. Titulação da amostra. Pipetar o volume calculado no item anterior (5.6.2) adicionar cerca de 20 a 30 mL de água destilada, 10 mL de tampão e 4 gotas de indicador Eriocromo-T titular com EDTA até a mudança de cor. Determinar a concentração de cálcio em mg por comprimido e preencher a Tabela III.

5.7. Análise da suspensão de Leite de magnésia.

5.7.1. Análise da amostra. Pesar aproximadamente 0,2 g (precisão de 0,1 mg) em um erlenmeyer e dissolver a suspensão com cerca 8 mL de HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Acrescentar 10 mL de tampão $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$. Adicionar 4 gotas de indicador Eriocromo -T e titular com solução padrão EDTA até a mudança de coloração da solução. Determinar a porcentagem (m/m) de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ na amostra e preencher a Tabela III.

Sugestão de relatório:

1. Cabeçalho de Identificação

2. Título da Prática

3. Objetivo Geral

4. Materiais e Reagentes

5. Resultados

5.1. Padronização da solução de EDTA (Tabela I)

Massa (mg) de CaCO_3 utilizada =

Volume (mL) da solução padrão preparada =

Volume (mL) gasto de solução de EDTA =

Concentração de EDTA (mol L^{-1}) =

Tabela I - Resultados da padronização da solução de EDTA

Equipes	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
EDTA	mL									
	mol L^{-1}									

Concentração média de EDTA (mol L^{-1}) $\pm s$ =

Limite de confiança (intervalo de confiança) para um nível de 95% =

5.2. Análise da amostra de Leite (Tabela II)

Volume (mL) de amostra analisada =

Volume (mL) gasto de solução de EDTA =

Teor expresso na forma de cálcio (mg/200mL) na amostra =

Tabela II - Resultados da determinação do teor de cálcio em amostra de leite

Equipes	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
EDTA (mL)										
Ca (mg/200mL)										

Teor médio de cálcio em leite (mg/200 mL) $\pm s$ =

Limite de confiança (intervalo de confiança) para um nível de 95% =.

5.3. Análise de cálcio em suplemento alimentar (Tabela III)

Massa (mg) da amostra em análise =

Volume (mL) da solução padrão preparada =

Volume (mL) da alíquota analisada =

Volumes gastos de solução de EDTA =

Teor de cálcio em comprimido (mg/comp.) =

Tabela III - Resultados da determinação do teor de cálcio em suplemento alimentar

Equipes	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
EDTA (mL)										
Ca (mg/comp.)										

Teor médio de cálcio em comprimido (mg/comp) $\pm s$ =

Limite de confiança (intervalo de confiança) para um nível de 95% =

5.4. Análise de Leite de Magnésia (Tabela IV)

Massa (g) de amostra analisada =

Volumes (mL) gastos de EDTA =

Porcentagem (% m/m) de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ na amostra =

Tabela IV - Resultados da determinação do teor de hidróxido magnésio na amostra de lei de magnésia

Equipes	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Amostra (g)										
EDTA (mL)										
Mg(OH) ₂ (%)										

Porcentagem média de Mg(OH)₂ (%) $\pm s =$

Limite de confiança (intervalo de confiança) para um nível de 95% =.

6. Conclusão

7. Bibliografia

PRÁTICA 15 - DETERMINAÇÃO DE CÁLCIO E MAGNÉSIO E DA DUREZA DE ÁGUAS

1. ASSUNTOS ENVOLVIDOS

Titulação envolvendo reações de complexação. Determinação da concentração de cálcio e magnésio. Exatidão e precisão de uma análise. Determinação do ponto final da titulação.

2. OBJETIVO GERAL

Determinar de cálcio e magnésio e da dureza em amostras de água.

3. REAGENTES E MATERIAIS

Bureta volumétrica; béquer; erlenmeyer; pipetas volumétricas; balão volumétrico; proveta; suporte universal e garra para bureta; frasco lavador; balança analítica ($\pm 0,0001$ g); EDTA $\approx 0,02$ mol/L; Eriocromo-T (0,5 g em 100 mL etanol); calcon; CaCO_3 p.a. sólido; NaOH 1 mol L^{-1} ; $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; HCl 6 mol L^{-1} ; tampão de amônio (pH=10); amostras de leite e lei de magnésia.

4. INTRODUÇÃO

A dureza da água é propriedade decorrente da presença de metais alcalinos terrosos e resulta da dissolução de minerais do solo e das rochas ou do aporte de resíduos industriais. É definida como uma característica da água, a qual representa a concentração total de sais de cálcio e de magnésio, expressa como carbonato de cálcio (mg L^{-1}). Quando a concentração desses sais é alta, diz-se que a água é dura e, quando baixa, que é mole. Geralmente se classifica uma água de acordo com a sua concentração total de sais conforme mostra a Tabela I (Langelier, 1946).

A dureza total de uma amostra de água é determinada por titulação dos íons cálcio e magnésio, com solução padrão de EDTA em pH 10, usando o negro de eriocromo T como indicador. O resultado é expresso como CaCO_3 , mg L^{-1} .

Tabela I - Classificação de águas naturais, de acordo com a concentração total de sais de cálcio e de magnésio, expressa em carbonato de cálcio (mg L^{-1}).

Classificação	CaCO_3 (mg L^{-1})
Águas moles	< 50
Águas moderadamente moles	50 a 100
Águas levemente moles	100 a 150
Águas moderadamente duras	150 a 250
Águas duras	250 a 350
Águas muito duras	> 350

5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

5.1. Determinação da dureza de águas.

Pipetar 50 mL da amostra, adicionar 3 mL de tampão de pH 10 e 6 gotas de indicador negro de eriocromo T. Titular com solução padrão de EDTA os íons cálcio e magnésio até a mudança da coloração da solução de vinho para azul. O resultado é expresso como CaCO_3 (mg L^{-1}) e a classificação da água de acordo com a Tabela I (Langelier, 1946).

5.2. Determinação de cálcio utilizando Calcon como indicador.

Pipetar 50 mL da amostra, adicionar 30 gotas de NaOH 50% (ou adicionar solução de NaOH 1 mol L^{-1} para fixar em pH 12), agitar durante 2 minutos para precipitar o $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (que pode não estar visível) e acrescentar 6 gotas de indicador Calcon. Titular os íons cálcio com solução padrão de EDTA até a mudança da coloração da solução de violeta para azul. O resultado é expresso como Cálcio, mg L^{-1} .

Portanto, a diferença entre o número de mols dos dois métodos nos permite avaliar o teor de magnésio na amostra.

Sugestão de relatório:

1. Cabeçalho de Identificação
2. Título da Prática
3. Objetivo Geral
4. Materiais e Reagentes
5. Resultados e discussão
 - 5.1. Análise da amostra de água natural (Tabela II)
 - 5.1.1. Volume (mL) de amostra tomada para análise =
 - 5.1.2. Concentração molar da solução padrão de EDTA (mol L^{-1}) $\pm s$ =
 - 5.1.3. Volume (mL) gasto de solução padrão de EDTA =

Tabela II - Resultados da determinação do teor de cálcio, magnésio e dureza de águas.

Equipes	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
(Ca) EDTA (mL)										
(Ca + Mg) EDTA (mL)										
Ca (mg)										
Mg (mg)										
CaCO ₃ (mg L^{-1})										

- 5.1.4. Cálcio + magnésio na amostra (mg L^{-1}) $\pm s$ =
- 5.1.5. Cálcio na amostra (mg L^{-1}) $\pm s$ =
- 5.1.6. Carbonato de cálcio por na amostra (mg L^{-1}) $\pm s$ =
- 5.2. Análise da amostra de Água mineral e Água de coco (Tabela III)
 - 5.2.1. Volume (mL) de amostra tomada para análise =
 - 5.2.2. Solução padrão de EDTA (mol L^{-1}) $\pm s$ =
 - 5.2.3. Volume (mL) gasto de solução padrão de EDTA =

6. Conclusão

7. Bibliografia

PRÁTICA 16 – DETERMINAÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO EM ÁGUA OXIGENADA COMERCIAL

1. ASSUNTOS ENVOLVIDOS

Titulação envolvendo reações de óxido-redução. Determinação da concentração de peróxido de hidrogênio. Exatidão e precisão de uma análise. Óxido-redução: estequiometria, potencial de óxido-redução padrão. Determinação do ponto final da titulação.

2. OBJETIVO GERAL

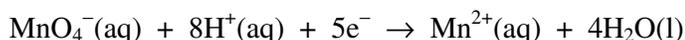
Determinar a concentração de peróxido de hidrogênio em amostras água oxigenada comercial e comparar os resultados com os descritos nas embalagens.

3. REAGENTES E MATERIAIS

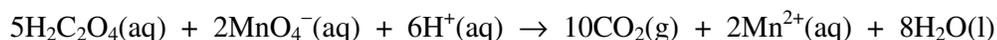
Bureta volumétrica; béquer; erlenmeyer; pipetas volumétricas; balão volumétrico; proveta; suporte universal e garra para bureta; frasco lavador; balança analítica ($\pm 0,0001$ g); $\text{KMnO}_4 \approx 0,02 \text{ mol L}^{-1}$; $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \approx 0,05 \text{ mol L}^{-1}$ (solução padrão); H_2SO_4 1 mol L^{-1} ; Água oxigenada.

4. INTRODUÇÃO

O permanganato de potássio é um agente oxidante forte ($E^\circ = 1,51 \text{ V}$), amplamente empregado em volumetria de óxido-redução na forma de titulante e de indicador.



A solução de permanganato se torna mais estável quando precauções forem tomadas durante a sua preparação e estocagem. Em soluções recém-preparadas, pequenas quantidades de impurezas redutoras presentes, reduzem uma certa quantidade de MnO_4^- . A solução pode ser estabilizada quando submetida à fervura para acelerar a oxidação das impurezas redutoras, e após repouso por uma noite, o MnO_2 produzido é removido em cadinho filtrante, enquanto a solução de KMnO_4 é recolhida e armazenada em frasco escuro. Em meio ácido, o permanganato pode ser padronizado com uma solução padrão de oxalato de sódio.



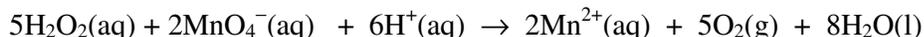
No início, a reação é lenta mesmo com a solução aquecida, mas com o aumento da concentração do catalisador Mn^{2+} a reação é acelerada.

O peróxido de hidrogênio é um agente oxidante que mediante a liberação de oxigênio nascente, possui efeito bactericida. Na concentração de 3% a solução é usada como antisséptica que se apresenta incolor, podendo apresentar odor que lembra o de ozônio. Decompõe-se rapidamente em contato com substâncias oxidantes ou redutoras e por efeito de luz e calor. As soluções de peróxido de hidrogênio não são estáveis, razão pela qual os produtos comerciais costumam conter certas substâncias orgânicas, por exemplo, acetanilida, uréia e ácido úrico adicionado para torná-las mais estáveis. Das referidas substâncias, somente a uréia não consome permanganato. As concentrações das soluções comerciais de peróxido de hidrogênio são expressas em volumes de oxigênio (10, 20, 30, 40 e 100 volumes) que são capazes de produzir por decomposição nas cnTp .



Assim, uma solução de peróxido de hidrogênio 10 volumes, aproximadamente 3% em H_2O_2 , quando decomposta é capaz de fornecer volume 10 vezes maior em gás oxigênio medido a 0°C e $1,01325 \times 10^5 \text{ Pa}$ (1 atm, 760 mmHg).

Na titulação de peróxido de hidrogênio com permanganato em meio ácido é representada pela reação estequiométrica:



As primeiras gotas da solução descoram lentamente, mas depois de iniciada a titulação a reação é rápida até o ponto final.

5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

5.1. Preparação da Solução de $\text{KMnO}_4 \approx 0,02 \text{ mol L}^{-1}$.

Calcular e pesar em um béquer uma massa de KMnO_4 necessário para preparar volume necessário desta substância na concentração aproximada de $0,02 \text{ mol L}^{-1}$. Em seguida, adicionar quantidade de água correspondente a 2/3 do volume da solução final, cobrir com um vidro relógio, aquecer a solução até a ebulição e ferver moderadamente durante 10 minutos. Após resfriar transferir para um balão volumétrico adequado, completar o volume e armazenar em um frasco escuro.

5.2. Preparação da Solução Padrão de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \approx 0,0500 \text{ mol L}^{-1}$.

Calcular e pesar numa balança analítica ($\pm 0,0001 \text{ g}$) uma massa do padrão primário $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, (previamente seco a 110°C por uma hora), para preparar volume necessário desta solução na concentração próxima a $0,0500 \text{ mol L}^{-1}$. Dissolver em água destilada, transferir para o balão volumétrico, completar o volume e homogeneizar.

5.3. Preparação de Solução de $\text{H}_2\text{SO}_4 1 \text{ mol L}^{-1}$ (H_2SO_4 95-98%; $d=1,84 \text{ g mL}^{-1}$). Calcular quantidade solução concentrada de ácido sulfúrico, pipetar cuidadosamente através das paredes de um béquer sobre água destilada, homogeneizar e resfriar. Transferir o conteúdo para um balão volumétrico adequado, completar volume com água destilada e homogeneizar.

5.4. Padronização da Solução de KMnO_4 .

Observando a estequiometria da reação, transferir para um erlenmeyer volume de solução padrão de oxalato de sódio $0,0500 \text{ mol L}^{-1}$ que consuma quantidade de solução de KMnO_4 relativa a 3/5 da capacidade da bureta. Adicionar cerca de 20 a 30 mL de água destilada 20 mL de ácido sulfúrico 1 mol L^{-1} . Aquecer a solução na temperatura próxima a 80°C , tomando o cuidado de não ultrapassá-la para evitar a decomposição do oxalato. Titular a solução lentamente ainda quente com a solução de permanganato de potássio. Inicialmente a reação é lenta, aumentando sua velocidade com o acréscimo da quantidade de Mn(II) catalisador em solução. O ponto final da titulação é alcançado com pequeno excesso de solução titulante, visualizado pelo aparecimento de uma coloração violeta claro (rósea) permanente.

5.5. Análise da amostra de água oxigenada

5.5.1. Pré-titulação. Pipetar 1,0 mL de amostra para um erlenmeyer, adicionar cerca de 20 a 30 mL de água destilada e 5,0 mL de ácido sulfúrico 1 mol L^{-1} . Iniciar a titulação com a solução padrão de permanganato, lentamente até o aparecimento de uma coloração violeta clara. (a reação é lenta no início da titulação). Calcular o consumo do titulante observando a estequiometria da reação. Caso seja necessário, fazer diluição da amostra 5.5.2.

5.5.2. Titulação da Amostra. Transferir para um erlenmeyer, uma alíquota da solução diluída de água oxigenada (preparada no item 5.5.1), adicionar cerca de 20 a 30 mL de água

destilada, 20 mL de ácido sulfúrico 1 mol L⁻¹ e iniciar a titulação com a solução de permanganato padrão, lentamente, até o aparecimento de uma coloração violeta clara. Anotar o volume gasto do titulante e calcular a porcentagem (%) de H₂O₂ na amostra analisada.

Sugestão de relatório:

1. Cabeçalho de Identificação
2. Título da Prática
3. Objetivo Geral
4. Materiais e Reagentes
5. Resultados e discussão

5.1. Padronização da solução de KMnO₄ (Tabela I)

Concentração em mol L⁻¹ da solução de Na₂C₂O₄ =

Volume (mL) de solução de Na₂C₂O₄ titulado =

Volume gasto de solução de KMnO₄ =

Concentração molar da solução de KMnO₄ =

Tabela I – Resultados da padronização da solução de KMnO₄

Equipes		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
KMnO ₄	mL										
	mol L ⁻¹										

Concentração molar média da solução de KMnO₄ (mol L⁻¹) ± s =

Limite de confiança (intervalo de confiança) para um nível de 95% =.

5.2. Análise da amostra de água oxigenada (Tabela II)

Volume (mL) de amostra analisada =

Volume (mL) de solução diluída de amostra preparada =

Volume (mL) da alíquota de solução diluída de amostra tomada para análise =

Volume gasto de solução padrão de KMnO₄ =

Porcentagem (% m/v) de H₂O₂ na amostra =

Força da água oxigenada em volume de oxigênio =

Tabela II – Resultados da análise de H₂O₂ na amostra

Equipes	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
KMnO ₄ (mL)										
H ₂ O ₂ (%)										
Força, O ₂ (V)										

Teor de H₂O₂ na amostra (%) ± s =

Limite de confiança (intervalo de confiança) para um nível de 95% =.

Força média da água oxigenada em volume de oxigênio =

6. Conclusão

7. Bibliografia

PRÁTICA 17 – DETERMINAÇÃO DE VITAMINA C EM PRODUTOS COMERCIAIS

1. ASSUNTOS ENVOLVIDOS

Titulação envolvendo reações de óxido-redução. Óxido-redução: estequiometria, potencial de óxido-redução padrão. Determinação do ponto final da titulação. Determinação da concentração de ácido ascórbico. Exatidão e precisão de uma análise.

2. OBJETIVO GERAL

Determinar a concentração de ácido ascórbico em amostras comerciais e comparar com as informações expressas nas respectivas embalagens.

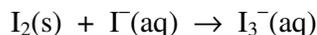
3. REAGENTES E MATERIAIS

Bureta volumétrica; béquer; erlenmeyer; pipetas volumétricas; balão volumétrico; proveta; suporte universal e garra para bureta; frasco lavador; balança analítica ($\pm 0,0001$ g); iodato de potássio sólido; iodeto de potássio sólido; solução de HCl 1 mol L^{-1} ; suspensão de amido; comprimidos de vitamina C; sucos de frutas.

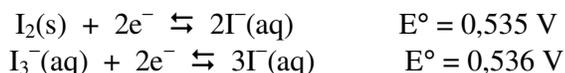
4. INTRODUÇÃO

Na análise volumétrica, os métodos iodimétricos envolvem a redução do iodo (I_2 , I_3^-) enquanto aqueles que envolvem oxidação do íon iodeto (Γ^-) são denominados métodos iodométricos. Estas titulações são geralmente realizadas em meio, levemente alcalino ($\text{pH}=8$) ou fracamente ácido.

O iodo (I_2) tem uma baixa solubilidade em água, mas o complexo (I_3^-) é bastante solúvel. Assim, soluções de iodo são preparadas dissolvendo I_2 em uma solução concentrada de iodeto de potássio:



A formação de I_3^- não altera nem produz erros no método porque os potenciais padrões de eletrodo das semi-reações são praticamente os mesmos.

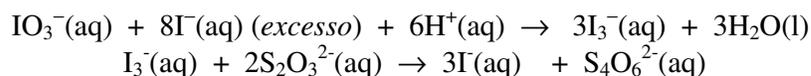


O ponto final na iodimetria, onde o titulante é o I_3^- e o analito é um agente redutor, é detectado quando um pequeno excesso de titulante (I_3^-) é complexado pela cadeia de amido usado como indicador, com aparecimento da cor azul do complexo.

Na iodometria o íon iodeto é um agente redutor fraco e reduzirá agentes oxidantes fortes. Ele não é usado, no entanto, como titulante, por não existir um indicador adequado para localizar o ponto final, bem como, outros fatores como a velocidade de reação.

Quando um excesso de iodeto é adicionado a uma solução de um agente oxidante, I_3^- é produzido em uma quantidade equivalente ao agente oxidante presente. Este I_3^- pode ser titulado com um agente redutor e o resultado será o mesmo como se o agente oxidante fosse titulado diretamente. O titulante usado é o tiosulfato de sódio, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. A análise de um agente oxidante desta forma é chamada de Método Iodométrico.

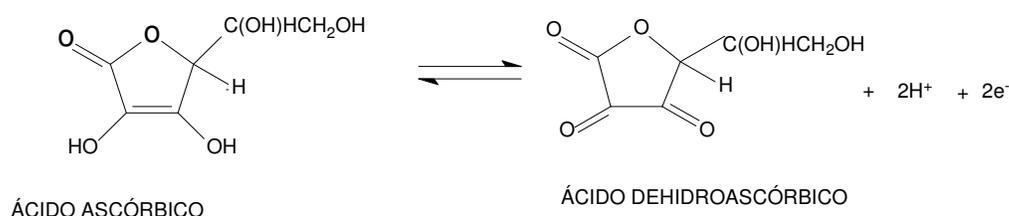
Considere, por exemplo, a padronização de íon tiosulfato com iodato em meio ácido na presença de iodeto:



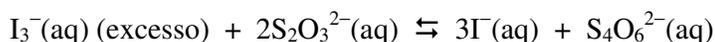
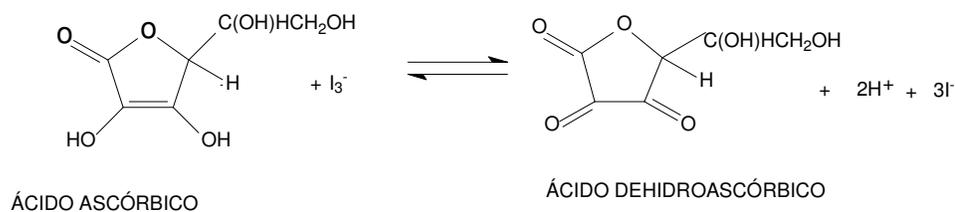
Cada IO_3^- produz 3I_3^- , que reagem com $6\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. O ponto final da iodometria, em que o analito é um agente oxidante que reage com I^- para formar I_2 e, este é titulado com o tiosulfato, é alcançado com o desaparecimento da cor azul do complexo amido-iodo.

O indicador mais empregado nos métodos iodométrico e iodimétrico é a suspensão de amido. Uma suspensão aquosa de amido quando adicionada a uma solução que contenha traços de íon triiodeto, produz intensa coloração azul devido à adsorção do íon triiodeto pelas macromoléculas coloidais do amido. O amido é formado por dois constituintes: amilose (β -amilose) e a amilopectina (α -amilose). A amilose forma um complexo de adsorção com o I_3^- de cor azul intensa e a amilopectina, de cor violácea, sendo este último mais estável e indesejável por não apresentar um comportamento reversível.

A vitamina C ou ácido ascórbico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$; $\text{MM}=176,13 \text{ g mol}^{-1}$) é facilmente oxidada ao ácido deidroascórbico:



O iodo é um oxidante de poder moderado de tal modo que oxida o ácido ascórbico somente até ácido deidroascórbico. A reação básica envolvida na titulação é:



A vitamina C é rapidamente oxidada pelo próprio oxigênio dissolvido na solução. Assim, as amostras devem ser analisadas o mais rápido possível depois de dissolvidas. O frasco de titulação deve ser fechado com papel alumínio durante a titulação para evitar a absorção de oxigênio adicional do ar. A agitação contínua em um erlenmeyer aberto pode absorver quantidade suficiente de oxigênio e causar erro no método. Uma alternativa é analisar o ácido ascórbico através da titulação de retorno. Adiciona-se um excesso de solução de iodo (I_3^-) à solução contendo o analito. O I_3^- que não reagiu com a vitamina C é titulado com solução padrão de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ empregando o amido como indicador.

5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

5.1. Preparação de solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \approx 0,05 \text{ mol L}^{-1}$.

Ferver cerca de 1200 mL de água destilada por 5 a 10 minutos para assegurar a esterilidade (soluções de tiosulfato de sódio são susceptíveis ao ataque por bactérias, alterando a concentração molar com o tempo) e para expelir o CO_2 . Resfriar à temperatura ambiente. Pesar a quantidade necessária de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, transferir para um balão volumétrico de 1

litro, dissolver com a água destilada previamente fervida, adicionar 0,1 g de Na_2CO_3 , agitar até dissolução e completar volume. O carbonato de sódio é adicionado para estabilizar a solução na forma neutra ou ligeiramente alcalina. Estocar esta solução em geladeira.

5.2. Solução de amido como indicador.

Fazer uma pasta com 2 g de amido e 25 mL de água, acrescentar, sob agitação, 250 mL de água fervendo e manter o sistema fervendo por mais 2 minutos. Adicionar 1g de ácido bórico. Resfriar e guardar em frasco bem fechado.

5.3. Padronização da solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \approx 0,05 \text{ mol L}^{-1}$.

Pesar aproximadamente 0,0300 g de KIO_3 previamente dessecado a 150 a 180°C durante cerca de 1 hora. Transferir para um erlenmeyer e dissolver em cerca de 20 a 30 mL de água destilada. Adicionar 5 mL de solução de $\text{NaI } 1 \text{ mol L}^{-1}$ e 10 mL de $\text{HCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$. Titular imediatamente com solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ até que a coloração da solução se torne amarela muito fraca. Adicionar então, 5 a 6 gotas de suspensão de amido e prosseguir a titulação até o desaparecimento da coloração azul.

5.4. Preparação da Solução de $\text{I}_2 \approx 0,025 \text{ mol L}^{-1}$.

Calcular a massa necessária para preparar 100 mL de uma solução de iodo $0,03 \text{ mol L}^{-1}$. Pesar o iodo e no mesmo béquer pesar 1,0 g de iodeto de potássio. Adicionar pequena quantidade de água e agitar cuidadosamente para dissolver o iodo. Transferir para um balão de 100 mL, completar o volume e estocar em frasco escuro.

5.5. Padronização da Solução de $\text{I}_2 \approx 0,025 \text{ mol L}^{-1}$.

Pipetar 15 mL da solução de iodo e transferir para um erlenmeyer. Titular com solução padrão de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 0,05 \text{ mol/L}$ até a coloração da solução se tornar levemente amarelada. Adicionar 5 gotas de solução de amido e prosseguir a titulação até o desaparecimento da coloração azul. Calcular a concentração molar da solução de iodo

5.6. Análise da amostra.

5.6.1. Preparo da solução da amostra de Vitamina C. Pesar uma amostra equivalente a um comprimido de vitamina C, dissolver em água destilada e transferir para um balão volumétrico de 250 mL.

5.6.2. Pré-titulação (Método de Titulação Direta). Pipetar uma alíquota de 1,0 mL da solução da amostra, transferir para um erlenmeyer de 125 mL, adicionar 20 a 30 mL de água destilada e 5 gotas de solução de amido. Titular rapidamente com solução padrão de iodo até o aparecimento de coloração azul. Calcular o consumo do titulante observando a estequiometria da reação.

5.6.3. Análise da Vitamina C (Método de Titulação Direta). A partir de cálculos do item 5.6.2, pipetar uma alíquota da solução da amostra para um erlenmeyer, adicionar cerca de 20 a 30 mL de água destilada e 1,0 mL de solução de amido. Titular rapidamente com solução padrão de iodo até o aparecimento da coloração azul, calcular a concentração aproximada de ácido ascórbico na solução da amostra e comparar o resultado com a da análise efetuada usando a titulação por retorno.

5.6.4. Análise da Vitamina C (Método de Titulação por Retorno). Pipetar uma alíquota da solução da amostra e transferir para um erlenmeyer. Calcular e adicionar volume da solução de iodo (I_3^-), necessário para reagir completamente com o ácido ascórbico da alíquota e

adicionar um excesso de 15 mL. Titular o excesso de iodo com solução padrão de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ até a coloração da solução se tornar levemente amarelada. Adicionar, então, 5 gotas de suspensão de amido e prosseguir a titulação até o desaparecimento da coloração azul. Calcular a quantidade de vitamina C em cada comprimido.

5.6.5. Experimento opcional: análise de amostras de sucos cítricos. Pipetar uma alíquota de 30 a 50 mL de amostra de suco previamente filtrada. Acrescentar 10 mL de solução padrão de I_2 e titular conforme item 5.6.4. Compare o conteúdo de vitamina C de uma amostra de suco recém preparada com uma segunda amostra do suco que tenha sido agitada durante 30 min. Faça o mesmo procedimento com uma amostra de suco comercial.

Sugestão de relatório:

1. Cabeçalho de Identificação
2. Título da Prática
3. Objetivo Geral
4. Materiais e Reagentes

5. Resultados

5.1. Padronização da solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (Tabela I)

Massa de KIO_3 utilizada =

Volumes gastos de solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ =

Tabela I - Resultados da padronização da solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

Equipes	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
KIO_3 (g)										
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (mL)										
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (mol L^{-1})										

Concentração molar média da solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (mol/L) $\pm s$ =

Limite de confiança (intervalo de confiança) para um nível de 95% =.

5.2. Padronização da solução de iodo (Tabela II)

Volume (mL) de solução de I_3^- titulado =

Concentração molar da solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \pm s$ =

Volume gasto de solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ =

Tabela II – Resultados da padronização da solução de I_3^-

Equipes	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (mL)										
I_3^- (mol L^{-1})										

Concentração molar média da solução de I_3^- (mol L^{-1}) $\pm s$ =

Limite de confiança (intervalo de confiança) para um nível de 95% =

5.3. Análise de amostra de comprimido

Massa (g) do comprimido analisado =

Volume (mL) de solução de amostra preparada =

Volume da alíquota da solução da amostra tomada para análise =

Volume gasto de solução de iodo =

5.3.1. Método de titulação direta (Tabela III)

Volume gasto de solução de iodo =

Ácido Ascórbico (g/comp.) =

Tabela III - Resultados da análise de ácido ascórbico (AA) em comprimido pelo método de titulação direta.

Equipes	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
I ₃ ⁻ (mL)										
AA (g/comp.)										

Massa de ácido ascórbico média por comprimido (g/comp.) \pm s =

Limite de confiança (intervalo de confiança) para um nível de 95% =

5.3.2. Método de titulação por retorno (Tabela IV)

Volume (mL) de solução de iodo adicionada (Método de titulação por retorno) =

Volume (mL) gasto de solução de Na₂S₂O₃ =

Tabela IV - Resultados da análise de ácido ascórbico (AA) em comprimido pelo método de titulação por retorno.

Equipes	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Na ₂ S ₂ O ₃ (mL)										
AA (g/comp.)										

Massa (g) de ácido ascórbico por comprimido \pm s =

Limite de confiança (intervalo de confiança) para um nível de 95% =

5. 4. Análise de amostra de suco (Tabela V)

Volume (mL) de amostra analisada =

Volume de solução de iodo adicionado =

Volume gasto de solução de Na₂S₂O₃ =

Massa de ácido ascórbico (AA) em suco (mg/200 mL) =

Tabela V - Resultados da análise de ácido ascórbico (AA) em suco de laranja

Equipes	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Na ₂ S ₂ O ₃ (mL)										
Suco natural AA (mg/200 mL)										
Na ₂ S ₂ O ₃ (mL)										
Comercial AA(mg/200 mL)										

Massa de ácido ascórbico de suco natural (mg/200 mL) \pm s =

Limite de confiança (intervalo de confiança) para um nível de 95% =

6. Conclusão

7. Bibliografia