



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

Laboratório de Métodos Eletroanalíticos

QMC 5318

Professora: Iolanda Cruz Vieira

Estagiária de docência: Jéssica Maria Espurio Pusch

Florianópolis – SC

2014.2

ÍNDICE

I) VOLTAMETRIA

Experimento nº 1 – Construção do eletrodo de pasta de carbono e estudo da velocidade de varredura usando voltametria cíclica

Experimento nº 2 – Estudo de pH do eletrólito suporte e curva analítica para hidroquinona usando voltametria cíclica

Experimento nº 3 – Estudo dos parâmetros da voltametria de onda quadrada, curva analítica e determinação de hidroquinona

II) POTENCIOMETRIA

Experimento nº 1 – Determinação potenciométrica de ácido fosfórico em refrigerante

Experimento nº 2 – Titulação potenciométrica de mistura de haletos e determinação de iodeto de potássio em xarope

Experimento nº 3 – Determinação potenciométrica de ácido ascórbico em sucos de frutas

III) CONDUTIMETRIA

Experimento nº 1 – Determinação do grau de desacetilação de quitosana

Experimento nº 2 – Titulação condutométrica de mistura de ácidos

Experimento nº 3 – Determinação das constantes de dissociação e ponto isoelétrico da glicina

VOLTAMETRIA

A voltametria compreende um grupo de métodos eletroanalíticos nos quais a informação sobre o analito é obtida através de medidas de corrente em função do potencial aplicado e em condições que estimulam a polarização de um eletrodo de trabalho. Em voltametria, um sinal de excitação de potencial variável é aplicado sobre uma célula eletroquímica, o qual extrai uma resposta característica de corrente na qual se baseia o método. Para a realização de medidas voltamétricas utiliza-se uma célula eletroquímica constituída de três eletrodos (eletrodo de referência, contra-eletrodo e eletrodo de trabalho), em geral, imersos em uma solução contendo um eletrólito suporte.

Em voltametria, as condições experimentais são ajustadas para que o transporte de massa seja feito apenas por difusão. Para isso, o transporte por convecção é eliminado deixando-se a solução em repouso (sem agitação mecânica) antes de se aplicar o potencial de trabalho. Já no caso da migração, utiliza-se um excesso de eletrólito suporte (cerca de 100 vezes maior que a concentração do analito) para impedir a formação de um campo elétrico proveniente de um gradiente de cargas. Assim, o transporte de massa é feito basicamente pela movimentação espontânea das espécies eletroativas devido à formação de um gradiente de concentração destas espécies.

A voltametria cíclica (VC) é uma técnica eletroanalítica importante e bastante empregada para obtenção de informações sobre os processos eletroquímicos. Geralmente, é a primeira técnica selecionada na investigação de um sistema que contenha espécies eletroativas, uma vez que indica o potencial redox dessas substâncias. Na VC, o potencial elétrico aplicado no eletrodo de trabalho corresponde a uma onda triangular (Figura 1-A). Inicialmente, a varredura de potencial é feita em uma direção e, em seguida, na outra, enquanto a corrente é medida, constituindo um ciclo. A onda triangular produz a varredura no sentido direto e depois no sentido inverso, sendo chamado de potencial de inversão o ponto onde ocorre a inversão do sentido da varredura.

A direção da varredura inicial pode ser realizada na direção de potenciais mais negativos (varredura direta) ou na direção de potenciais mais positivos (varredura inversa), de acordo com o que se deseja observar. Parâmetros, tais como, potencial de pico catódico (E_{pc}) e anódico (E_{pa}), corrente de pico catódico

(i_{pc}) e anódica (i_{pa}) são importantes para avaliação qualitativa e/ou quantitativa do sistema redox em estudo. A curva voltamétrica obtida pela variação da corrente vs. variação de potencial representa o voltamograma cíclico como mostra a Figura 1-B.

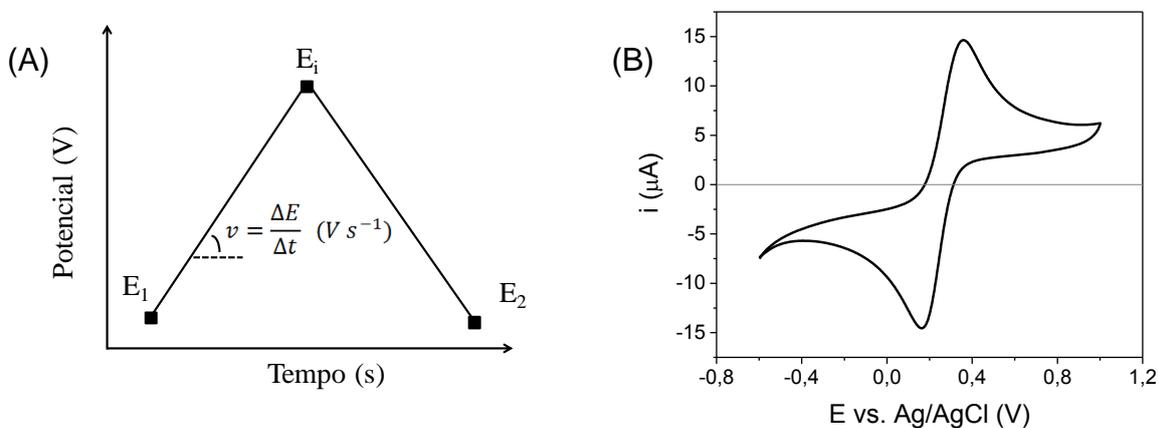


Figura 1. (A) Variação do potencial aplicado em função do tempo em voltametria cíclica (VC), onde E_1 corresponde ao potencial inicial aplicado, E_2 ao potencial final e E_i ao potencial de inversão, a velocidade de varredura (v) é a inclinação dos seguimentos lineares. (B) Exemplo de voltamograma cíclico.

A voltametria de onda quadrada (VOQ) é uma técnica de pulso que oferece vantagens quando comparada a VC, como maior intensidade de sinal, melhor resolução do pico, medidas mais rápidas e maior sensibilidade. Neste tipo de voltametria, as medidas de corrente são realizadas com velocidades de varredura superiores a 100 mV s^{-1} e registradas apenas ao final de cada pulso de potencial, onde a corrente capacitiva já está minimizada.

O programa de potencial aplicado na VOQ, representado na Figura 2-A, consiste em uma onda quadrada simétrica estabelecida sobre uma rampa de potencial em forma de escada. Os parâmetros tempo e potencial aplicado são mostrados na Figura 2-B, onde τ é o tempo de um ciclo de onda quadrada ou um degrau da escada, em segundos. A frequência da onda quadrada em Hz é $1/\tau$. E_{sw} é a altura do pulso de onda quadrada em mV, onde $2xE_{sw}$ é a amplitude pico a pico. ΔE_s é a altura do degrau da escada (incremento de potencial), em mV. A velocidade de varredura (mV s^{-1}) para um experimento de VOQ pode ser obtida multiplicando-se a frequência (s^{-1}) pelo incremento de potencial (mV). As correntes são medidas ao final dos pulsos diretos e reversos e o sinal é obtido

como uma intensidade da corrente resultante (Δi) de forma diferencial (Figura 2-B), ou seja, como as duas correntes têm sinais opostos, a diferença é maior do que as correntes separadas. A Figura 3 apresenta os voltamogramas teóricos associados a: (A) um sistema reversível e (B) um sistema irreversível, com a separação observada das correntes direta, inversa e resultante.

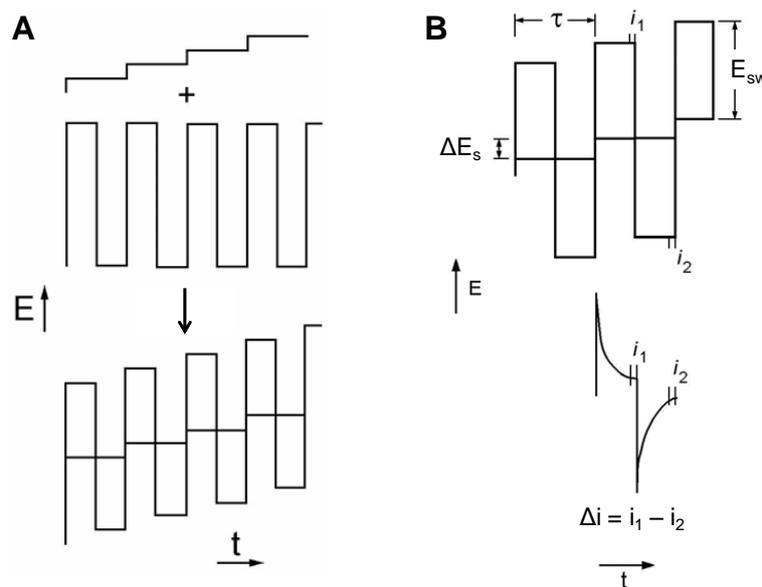


Figura 2. (A) do potencial aplicado em função do tempo em voltametria de onda quadrada (VOQ). (B) Parâmetros tempo e potencial aplicado, onde: τ = tempo de um ciclo de onda quadrada; $1/\tau$ = frequência (Hz); E_{sw} = altura de pulso (mV); ΔE_s = incremento de potencial (mV); $2E_{sw}$ é a amplitude de pico a pico (mV) (adaptada de PAR, 1984).

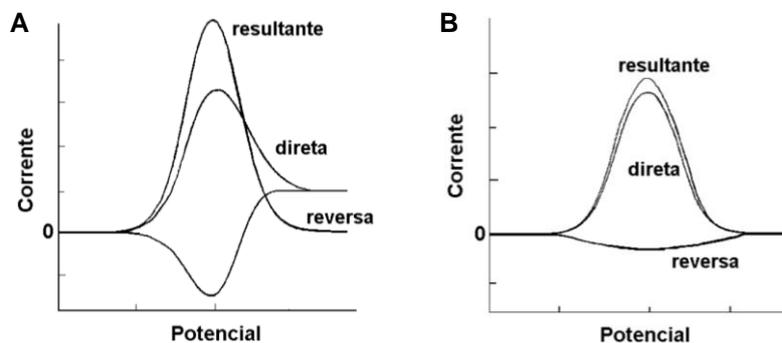


Figura 3. Voltamogramas de onda quadrada de (A) processo redox de um sistema reversível e (B) processo redox de um sistema irreversível (reproduzida de SOUZA *et al.*, 2003).

Referências

D. Skoog, J. Holler e T. Nieman, *Princípios de Análise Instrumental*, 5^a ed. Porto Alegre, Bookman, 2002.

D. Skoog, D. West, J. Holler e S. Crouch, *Fundamentos de Química Analítica*, tradução da 8^a ed. norte americana, Thomson, Brasil, 2005.

D.C. Harris, *Análise Química Quantitativa*, 7^a ed., LTC editora, Brasil, 2008.

A.M. Brett e C.M.A. Brett, *Eletroquímica: Princípios, Métodos e Aplicações*, Almedina, Coimbra, 1996.

D. Souza, S.A.S. Machado e L.A. Avaca, Voltametria de onda quadrada. Primeira parte: aspectos teóricos. *Quim. Nova*, 26, 81–89, 2003.

A.C. Pereira, A.S. Santos e L.T. Kubota, Tendências em modificação de eletrodos amperométricos para aplicações eletroanalíticas. *Quim. Nova*, 25, 1012–1021, 2002.

S.M.L. Agostinho, R.F.V. Villamil, A.A. Neto e H. Aranha, O eletrólito suporte e suas múltiplas funções em processo de eletrodo. *Quim. Nova*, 27, 813–817, 2004.

M. Ribani, C.B.G. Bottoli, C.H. Collins, I.C.S.F. Jardim e L.F.C. Melo, Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos, *Quim. Nova*, 27, 771-780, 2004.

PAR – Princeton Applied Research. Application Note S-7. Square wave voltammetry, 1–4, 1984. Disponível em: <<http://www.princetonappliedresearch.com/Literature/index.aspx>>. Acessado em: dezembro de 2012.

PAR – Princeton Applied Research. Application Note E-4. A Review of Techniques for Electrochemical Analysis, 1–12, 2005. Disponível em: <<http://www.princetonappliedresearch.com/Literature/index.aspx>>. Acessado em: dezembro de 2012.

Experimento nº 1 – Construção do eletrodo de pasta de carbono e estudo da velocidade de varredura usando voltametria cíclica

1. Equipamentos, eletrodos, reagentes e vidrarias

- Potenciostato/Galvanostato
- Eletrodo de referência de Ag/AgCl e eletrodo auxiliar (contra-eletrodo) de platina
- Célula eletroquímica
- Agitador e barra magnética
- Cronômetro
- Nujol (óleo mineral), pó de grafite, seringa de plástico, fio de cobre
- Almofariz e pistilo
- Ferrocianeto de potássio e nitrato de potássio
- Balões volumétricos (10 e 100 mL)
- Micropipetadores automáticos e ponteiras

2. Procedimento Experimental

2.1. *Preparo das soluções*

- a. Solução de nitrato de potássio $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ – preparar 100,0 mL da solução de KNO_3 (MM = $101,1 \text{ g mol}^{-1}$) em água destilada.
- b. Solução de ferrocianeto de potássio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ – preparar 10,0 mL da solução de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (MM = $368,35 \text{ g mol}^{-1}$ (anidro); $422,39 \text{ g mol}^{-1}$ (triidratado)) em solução de KNO_3 .

2.2. *Construção do eletrodo de pasta de carbono (eletrodo de trabalho)*

- a. Construir um eletrodo de pasta de carbono com ou sem modificação da pasta. O eletrodo deve possuir uma massa final de 200 mg – composição: grafite em pó e aglutinante, na proporção 75:25% (m/m), respectivamente. A pasta será obtida homogeneizando-se o grafite e o aglutinante por 15 minutos com auxílio de almofariz e pistilo. Depois de obtida, a pasta de grafite deve ser compactada na ponta de uma seringa plástica, e um fio de cobre inserido como contato elétrico.

2.3. Estudo da velocidade de varredura

a. Investigar o comportamento dos voltamogramas (potencial vs. corrente) obtidos usando soluções de ferrocianeto de potássio (600 μL) em diferentes velocidades de varredura: 10, 25, 50, 75, 100, 150 e 200 mV s^{-1} . (Faixa de varredura sugerida: -0,3 V a +0,8 V). Usar 10 mL de eletrólito suporte (KNO_3 1,0 mol L^{-1}).

Questionamentos:

- A partir dos voltamogramas obtidos, identificar o valor do potencial de pico catódico e anódico, corrente de pico catódico e anódico.
- Discutir sobre sistemas reversível e irreversível.
- Discutir sobre processos difusionais e adsortivos.
- Descrever sobre a equação de Randles-Sevcik.
- Construir um gráfico de corrente catódica pela raiz quadrada da velocidade de varredura e um gráfico de corrente anódica pela raiz quadrada da velocidade de varredura, e observar se o sistema redox estudado é um processo controlado pela difusão das espécies. Neste caso, obter os coeficientes de difusão das espécies eletroativas estudadas.

Experimento nº 2 – Estudo de pH do eletrólito suporte e curva analítica para hidroquinona usando voltametria cíclica

1. Equipamentos, eletrodos, reagentes e soluções

- Potenciostato/Galvanostato
- Eletrodo de Ag/AgCl, platina e pasta de carbono
- Célula eletroquímica
- Agitador e barra magnética
- Cronômetro
- Hidroquinona, ácido acético, ácido bórico, ácido fosfórico e hidróxido de sódio
- Balões volumétricos (10 e 500 mL)
- Micropipetadores automáticos e ponteiras

2. Procedimento Experimental

2.1. Preparo das soluções

- a. Solução de hidroquinona $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ – preparar 10,0 mL de solução de hidroquinona ($\text{MM} = 110,0 \text{ g mol}^{-1}$) em água destilada.
- b. Solução tampão Britton-Robinson (BR) (faixa de pH: 2,0 a 12,0) – preparar através da mistura de soluções de ácido acético ($\text{MM} = 60,04 \text{ g mol}^{-1}$), ácido fosfórico ($\text{MM} = 98,0 \text{ g mol}^{-1}$) e ácido bórico ($\text{MM} = 61,82 \text{ g mol}^{-1}$), ambos na concentração $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (misturar o mesmo volume de cada solução), seguido da adição de pequenos volumes de solução de hidróxido de sódio $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ até que o valor de pH desejado seja atingido. Ajustar cerca de 100,0 mL de solução para cada valor de pH (3,0; 5,0; 7,0 e 9,0).

2.2. Estudo do eletrólito suporte

- a. Estudar a influência do pH do eletrólito suporte (tampão Britton-Robinson) sobre a resposta voltamétrica da hidroquinona. Transferir 10 mL de eletrólito suporte para a célula eletroquímica (fazer a medida do branco) e depois adicionar 600 μL da solução de hidroquinona, agitar 60 s e realizar a medida (Faixa de varredura sugerida: -1,0 V a +1,0 V). Anotar os valores de potencial de pico anódico e catódico e as correntes de pico anódico e catódico para cada pH

estudado. Selecionar o pH de eletrólito suporte em que se obteve a maior corrente para o analito estudado.

Questionamentos:

- O que são eletrólitos suporte? Quais são suas características e funções?
- Mostrar os gráficos de E (mV) *versus* pH e corrente (μA) *versus* pH obtidos através do estudo de pH do eletrólito suporte. Discutir os resultados.

2.3. Curva analítica (ou de calibração) para hidroquinona

a. Usando o eletrólito suporte com o pH selecionado (item anterior), obter voltamogramas cíclicos para diferentes concentrações da solução de hidroquinona em velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} . (Sugestão: adicionar alíquotas de $300 \mu\text{L}$ até completar $1800 \mu\text{L}$, totalizando 6 adições, usar 10 mL de eletrólito suporte).

Questionamentos:

- A partir dos voltamogramas obtidos, construir gráficos de corrente de pico catódica vs. concentração de hidroquinona e corrente de pico anódica vs. concentração de hidroquinona.
- A partir dos dados das curvas analíticas, obter a equação da reta, o coeficiente de correlação dos pontos e o limite de detecção. Comparar os resultados.

Experimento nº 3 –Estudo dos parâmetros da voltametria de onda quadrada, curva analítica e determinação de hidroquinona

1. Equipamentos, eletrodos, reagentes e vidrarias

- Potenciostato/Galvanostato e célula eletroquímica
- Eletrodo de Ag/AgCl, platina e pasta de carbono
- Agitador, barra magnética e cronômetro
- Hidroquinona, ácido acético, ácido bórico, ácido fosfórico e hidróxido de sódio
- Amostra contendo hidroquinona
- Balões volumétricos (10 mL e 100 mL)
- Micropipetadores automáticos e ponteiras

2. Procedimento Experimental

2.1. Preparo das soluções

a. Solução de hidroquinona $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ – preparar 10,0 mL da solução de hidroquinona ($MM = 110,0 \text{ g mol}^{-1}$) no eletrólito suporte selecionado no experimento nº 2.

b. Solução tampão Britton-Robinson (BR) (pH selecionado no experimento nº 2) – preparar através da mistura de soluções de ácido acético, ácido fosfórico e ácido bórico, ambos na concentração $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (misturar o mesmo volume de cada solução), seguido da adição de pequenos volumes de solução de NaOH $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ até que o valor de pH desejado seja atingido.

2.2. Estudo dos parâmetros da voltametria de onda quadrada

a. Usando a solução de hidroquinona ($600 \mu\text{L}$), investigar os parâmetros: frequência (20, 40, 60, 80 e 100 Hz), amplitude do pulso de potencial (20, 40, 60, 80 e 100 mV) e incremento (2, 3, 4, 5, 6 e 7 mV). (Faixa de varredura sugerida: -1,0 V a +1,0 V). (Usar 10 mL de eletrólito suporte).

Questionamentos:

- Construir gráficos de corrente de pico resultante vs. frequência, amplitude e incremento. Discutir os resultados obtidos e selecionar as melhores condições experimentais a serem empregadas na construção da curva analítica.

- Definir teoricamente os parâmetros de voltametria de onda quadrada, o perfil obtido e comentar sobre a contribuição para sensibilidade da técnica.

2.3. Curva de calibração para hidroquinona

a. Usando os parâmetros da VOQ (frequência, amplitude de pulso de potencial e incremento) selecionados anteriormente, obter sucessivos voltamogramas para diferentes concentrações de hidroquinona. (Sugestão: adicionar alíquotas de 100 µL até completar 700 µL, totalizando 7 adições, usar 10 mL de eletrólito suporte).

Questionamentos:

- A partir dos voltamogramas obtidos, construir uma curva de calibração (corrente de pico resultante vs. [hidroquinona]). Expressar a equação da reta, coeficiente de correlação e limite de detecção.
- Comparar os limites de detecção obtidos para a hidroquinona usando voltametria cíclica e voltametria de onda quadrada.

2.4. Determinação de hidroquinona

- a. Pipetar 10 mL de eletrólito suporte e adicionar à cela eletroquímica contendo o sistema de três eletrodos (trabalho, referência, contra-eletródo), usar os parâmetros para voltametria de onda quadrada otimizados e realizar uma análise do branco (apenas com eletrólito suporte).
- b. Adicionar uma alíquota (300 µL) da amostra de hidroquinona à cela contendo o eletrólito suporte, agitar por 60 s e registrar o voltamograma.
- c. Adicionar 4 alíquotas (100 µL) de solução padrão de hidroquinona, uma a uma, agitar por 60 s e registrar os voltamogramas sucessivamente.

Questionamentos:

- Construir a curva de adição de padrão e calcular o teor de hidroquinona na amostra analisada.
- Qual a diferença entre determinação por adição de padrão e padronização externa?

POTENCIOMETRIA

Os métodos potenciométricos de análises baseiam-se na medida da diferença de potencial entre dois eletrodos imerso em solução, sem consumo apreciável de corrente. Eletrodos e solução constituem a célula eletroquímica. O equipamento simples e de baixo custo inclui um eletrodo de referência (E_{ref}), que possui um potencial conhecido, que permanece constante sob temperatura controlada, independente da composição da solução do analito e um eletrodo indicador (E_{ind}) que desenvolve um potencial que depende da atividade (concentração) do analito.

Os eletrodos de referência comumente usados são o de prata-cloreto de prata ($Ag/AgCl$; $E^0 = + 0,199$ V; 25 °C) e de calomelano saturado (ECS; $E^0 = + 0,244$ V; 25 °C). Os tipos de eletrodos indicadores podem ser: metálicos (desenvolvem um potencial elétrico em resposta a uma reação redox na superfície do metal) ou de membranas (a migração seletiva de um tipo de íon através da membrana do eletrodo gera um potencial elétrico). E_{ind} deve responder idealmente de forma rápida e reprodutível a variação na concentração de um analito. Os eletrodos indicadores metálicos podem ser de primeiro, segundo e terceiro tipo ou redox. Uma variedade de eletrodos de membrana pode ser adquirida comercialmente para determinação seletiva de vários cátions e ânions.

O potencial da célula é representado: $E_{cel} = E_{ind} - E_{ref} + E_{jl}$. O potencial de junção líquida (E_{jl}) se desenvolve a partir da interface entre duas soluções eletrolíticas que possuem composições diferentes.

A determinação de íons ou moléculas pode ser feita por medida potenciométrica direta; quando o potencial desenvolvido pelo eletrodo indicador na solução-teste e na solução-padrão é comparado, ou titulações potenciométricas, que empregam medidas do potencial de um eletrodo indicador em função do volume do titulante. As titulações são úteis quando empregam soluções coloridas ou turvas podendo gerar erros em volumetrias que empregam indicador químico.

Referências

D. Skoog, J. Holler e T. Nieman, Princípios de Análise Instrumental, 5^a ed. Porto Alegre, Bookman, 2002.

D. Skoog, D. West, J. Holler e S. Crouch, Fundamentos de Química Analítica, tradução da 8^a ed. norte americana, Thomson, Brasil, 2005.

D.C. Harris, Análise Química Quantitativa, 7^a ed., LTC editora, Brasil, 2008.

A.M. Brett e C.M.A. Brett, Eletroquímica: Princípios, Métodos e Aplicações, Almedina, Coimbra, 1996.

Experimento nº 1 – Determinação potenciométrica de ácido fosfórico em refrigerante

1. Equipamentos, eletrodos, reagentes e vidrarias

- Potenciômetro (“pHmetro”)
- Eletrodo de vidro combinado
- Soluções tampão de calibração pH 4,0, 7,0 e 10,0
- Agitador e barra magnética
- Bureta, béquer, bastão de vidro, proveta, erlenmeyer, pipetas volumétricas e balões volumétricos
- Hidróxido de sódio, ácido fosfórico, hidrogenoftalato de potássio e fenolftaleína
- Amostra de refrigerante sabor cola

2. Procedimento experimental

2.1. Preparo e padronização das soluções

- Solução de ácido fosfórico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ – Preparar 50 mL da solução de H_3PO_4 ($\text{MM} = 97,97 \text{ g mol}^{-1}$; $d = 1,68 \text{ g mL}^{-1}$; 85%) em água destilada.
- Solução de hidróxido de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ – Preparar 100 mL da solução de NaOH ($\text{MM} = 40,0 \text{ g mol}^{-1}$) em água destilada.
- Padronização da solução de NaOH com hidrogenoftalato de potássio – Transferir 15 mL da solução padrão de hidrogenoftalato de potássio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para um erlenmeyer, adicionar 2 gotas de fenolftaleína e titular até o aparecimento da coloração rósea. Anotar o volume gasto de titulante e calcular a concentração em mol L^{-1} da solução de NaOH .

2.2. Titulação de ácido fosfórico com NaOH

- Transferir uma alíquota de 5,0 mL da solução de H_3PO_4 para um béquer e avolumar com água destilada, conforme for necessário. Titular com a solução de NaOH padronizada, usando alíquotas de 0,5 mL sucessivas até aproximadamente pH 11,0. Medir e anotar o valor de pH da solução antes de iniciar a titulação e após cada adição de titulante com o auxílio de um potenciômetro e um eletrodo de vidro combinado. Caso o volume adicionado seja ligeiramente diferente de 0,5 mL, anote-o precisamente.

2.3. Determinação de ácido fosfórico em refrigerante

a. Preparo da amostra de refrigerante – Aquecer cerca de 100 mL do refrigerante em um béquer coberto por um vidro de relógio até a ebulição. Manter o aquecimento por cerca de 20 minutos para remover completamente o gás carbônico e, na sequência, deixar esfriar.

b. Titulação potenciométrica da amostra de refrigerante com NaOH – Transferir 50 mL do refrigerante descarbonatado para um béquer e avolumar com água destilada, conforme for necessário. Titular com a solução de NaOH padronizada, usando alíquotas de 0,5 mL sucessivas até aproximadamente pH 10,5. Medir e anotar o valor de pH da solução antes de iniciar a titulação e após cada adição de titulante com o auxílio de um potenciômetro e um eletrodo de vidro combinado.

Questionamentos:

- Construir os gráficos de pH vs. volume do titulante adicionado e 1ª e 2ª derivadas para as 2 titulações realizadas.
- Na titulação do H_3PO_4 com NaOH, são observados apenas o 1º e o 2º pontos finais. Por quê?
- Através do gráfico da 2ª derivada, calcular a concentração em mol L^{-1} da solução de H_3PO_4 (item 2.2) com base no 1º ponto final. Realizar novamente o cálculo usando o 2º ponto final. Comparar e comentar os resultados.
- Estimar os valores de pK_{a1} e pK_{a2} com base na curva de titulação (item 2.2). Comparar os valores obtidos experimentalmente com os da literatura.
- Calcular o teor de ácido fosfórico em mol L^{-1} e g L^{-1} da amostra de refrigerante, utilizando o volume do 1º e do 2º pontos finais obtidos através do gráfico de 2ª derivada. Comentar sobre os resultados obtidos.
- Quais as vantagens em realizar a determinação de H_3PO_4 por titulação potenciométrica em relação à volumetria de neutralização utilizando indicadores?

Experimento nº 2 – Titulação potenciométrica de mistura de haletos e determinação de iodeto de potássio em xarope

1. Equipamentos, eletrodos, reagentes e vidrarias

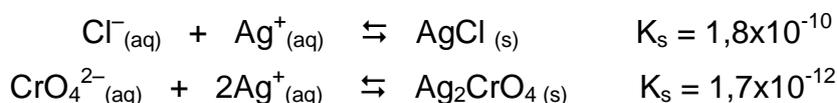
- Potenciômetro
- Eletrodo indicador de prata e de referência Ag/AgCl
- Agitador e barra magnética
- Bureta, béquer, erlenmeyer, proveta, pipetas volumétricas e balões volumétricos
- Nitrato de prata, cloreto de sódio, iodeto de sódio, brometo de sódio, nitrato de bário, carbonato de cálcio, cromato de potássio
- Amostra de xarope expectorante contendo iodeto de potássio (2,0%, m/v)

2. Procedimento experimental

2.1. Preparo e padronização das soluções

a. Solução de nitrato de prata $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ – Preparar 50,0 mL de solução AgNO_3 ($\text{MM} = 169,87 \text{ g mol}^{-1}$) com água destilada.

b. Padronização da solução de AgNO_3 com uma solução padrão de $\text{NaCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (*Método de Mohr*) – Transferir 10 mL da solução de NaCl para um erlenmeyer, adicionar 1,0 mL de solução de K_2CrO_4 5% (m/v) e titular até o aparecimento de precipitado marrom-avermelhado. Efetuar a prova do branco usando CaCO_3 . Subtrair o volume gasto na titulação do branco daquele gasto na titulação do cloreto. Calcular a concentração em mol L^{-1} da solução de AgNO_3 .



c. Mistura de haletos – Preparar 50 mL de uma solução aquosa contendo cloreto ($0,05 \text{ mol L}^{-1}$), brometo ($0,05 \text{ mol L}^{-1}$) e iodeto ($0,05 \text{ mol L}^{-1}$). (Secar previamente os sais para o preparo desta solução).

2.2. Titulação potenciométrica de mistura de haletos

a. Transferir 10,0 mL da solução contendo cloreto, brometo e iodeto para um béquer e avolumar com água destilada (adicionar cerca de 0,5 g de nitrato de bário). Com os eletrodos e agitação adequados, adicionar volumes sucessivos de

0,3 ou 0,5 mL da solução titulante padronizada de AgNO_3 até cerca de 20 mL. Medir e anotar o valor de potencial da solução antes de iniciar a titulação e após cada adição de titulante, com o auxílio de um potenciômetro, juntamente com os eletrodos indicador (prata) e referência (Ag/AgCl).

Observação: $K_s (\text{AgCl}) = 1,8 \times 10^{-10}$; $K_s (\text{AgBr}) = 7,7 \times 10^{-13}$; $K_s (\text{AgI}) = 8,5 \times 10^{-17}$.

2.3. Determinação de iodeto de potássio em xarope expectorante

a. Titulação potenciométrica da amostra de xarope com AgNO_3 – Transferir 5,0 mL do xarope contendo KI para um béquer e avolumar com água destilada (adicionar cerca de 0,5 g de nitrato de bário). Titular com a solução padronizada de AgNO_3 , usando alíquotas de 0,3 ou 0,5 mL sucessivas até aproximadamente 10 mL. Medir e anotar o valor de potencial da solução antes de iniciar a titulação e após cada adição de titulante, com o auxílio de um potenciômetro, juntamente com os eletrodos indicador e referência.

Questionamentos:

- Indicar a ordem de precipitação dos íons cloreto, brometo e iodeto com nitrato de prata. Comentar.
- Construir os gráficos de potencial (E) *versus* volume do titulante adicionado, 1ª derivada ($\Delta E/\Delta V$) e 2ª derivada ($\Delta^2 E/\Delta V^2$) para as titulações realizadas.
- Calcular a concentração (mol L^{-1}) dos íons cloreto, brometo e iodeto da mistura analisada, utilizando o gráfico da 2ª derivada.
- Calcular a concentração de iodeto de potássio ($\text{MM} = 166,0 \text{ g mol}^{-1}$) na amostra de xarope, utilizando o gráfico da 2ª derivada, expressar em mol L^{-1} , g L^{-1} e porcentagem (% m/v). Comparar a concentração determinada pelo método potenciométrico com o valor informado no rótulo do produto farmacêutico (calcular o erro relativo).

Experimento nº 3 – Determinação potenciométrica de ácido ascórbico em sucos de frutas

1. Equipamentos, eletrodos, reagentes e vidrarias

- Potenciômetro
- Eletrodo de referência (Ag/AgCl) e indicador (platina)
- Agitador e barra magnética
- Bureta, béquer, erlenmeyer, proveta, pipetas volumétricas e balões volumétricos
- Iodo, iodeto de potássio, iodato de potássio, suspensão de amido (indicador) e tiosulfato de sódio
- Frutas diversas (por exemplo: laranja, limão, tangerina, maracujá, abacaxi)

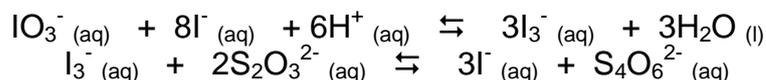
2. Procedimento experimental

2.1. Preparo e padronização das soluções

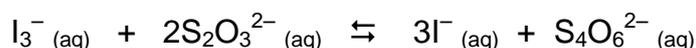
a. Solução de iodo (triiodeto) $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ – Preparar 100 mL de uma solução de iodo ($\text{MM} = 253,80 \text{ g mol}^{-1}$), adicionando a esta solução 1,0 g de iodeto de potássio (estocar em frasco escuro).

b. Solução de tiosulfato de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ – Preparar 100 mL de solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ($\text{MM} = 248,19 \text{ g mol}^{-1}$) em água destilada.

c. Padronização da solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ – Pesar cerca de 0,050 g de KIO_3 previamente seco e dissolver em 25,0 mL de água destilada. Adicionar 1,0 g de KI e, após a dissolução, 10,0 mL de HCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Titular imediatamente com solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ até que a coloração da solução se torne levemente amarelada. Então, adicionar 10 gotas de suspensão de amido e prosseguir a titulação até o desaparecimento da coloração azul.



d. Padronização da solução de iodo – Transferir 25,0 mL da solução de iodo para um erlenmeyer e titular com a solução padrão de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ até a coloração da solução se tornar levemente amarelada. Adicionar 10 gotas de suspensão de amido e prosseguir a titulação até o desaparecimento da coloração azul.

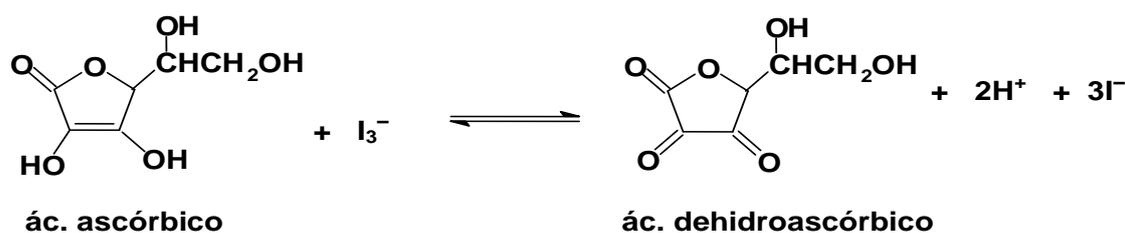


2.2. Titulação potenciométrica de ácido ascórbico

2.2.1. Amostra de suco de fruta

a. Pré-titulação (volumetria clássica – iodimetria) – Transferir 5,0 mL da amostra de suco de fruta fresca (preferencialmente recém preparado), adicionar 10 gotas de suspensão de amido, e avolumar com cerca de 30 mL de água destilada. Titular com a solução padronizada de iodo até o aparecimento de uma coloração azul. Calcular aproximadamente a concentração em mol L⁻¹ de ácido ascórbico na amostra analisada.

b. Titulação potenciométrica – Medir um volume da amostra de suco suficiente para reagir com 10 mL de titulante (até o ponto de equivalência calculado), transferir para um béquer e avolumar com água destilada. Com os eletrodos e agitação adequados, adicionar volumes sucessivos de 0,5 mL (ou menos) da solução titulante de iodo até cerca de 20 mL. Anotar os valores de potencial (E, em mV) vs. volume de titulante adicionado (em mL).



Questionamentos:

- Construir os gráficos de potencial (E) *versus* volume do titulante adicionado, 1ª derivada ($\Delta E/\Delta V$) e 2ª derivada ($\Delta^2 E/\Delta V^2$) para a titulação realizada.
- Calcular a concentração de ácido ascórbico na amostra de suco de fruta, utilizando o gráfico de 2ª derivada. Expressar a concentração de ácido ascórbico (MM = 176,09 g mol⁻¹) em mol L⁻¹, g L⁻¹ e porcentagem (% m/v) na amostra analisada. (Mostrar também os cálculos da pré-titulação realizada).

CONDUTIMETRIA

A condutividade elétrica é uma propriedade característica de muitos materiais. Alguns são condutores de corrente outros quase não conduzem ou possuem propriedade elétrica.

A condutimetria é um método de análise de íons que se fundamenta na medida da condutividade elétrica de uma solução eletrolítica e nos fenômenos que ocorrem no seio da solução. A condutimetria (ou condutometria) mede a condutância de soluções iônicas. A condução da eletricidade através das soluções iônicas é devida à migração de íons positivos e negativos durante aplicação de um campo eletrostático, e depende do número de íons presentes (concentração), bem como das cargas e das mobilidades dos íons.

O princípio de funcionamento desta técnica baseia-se no fato de que, sob a influência de um potencial elétrico aplicado, os íons em uma solução são quase instantaneamente acelerados em direção ao eletrodo polarizado com carga oposta a dos íons; e a velocidade de migração dos íons está relacionada linearmente com o valor do potencial aplicado, mas é limitada pela resistência imposta pelo fluido ao movimento das partículas. Para as soluções de eletrólitos, os valores das resistências medidas obedecem a 1ª lei de Ohm, isto é, $E = R i$ (ou $V = R i$). Portanto, é possível obter medidas de condutância de soluções iônicas pela determinação da resistência entre dois eletrodos de platina em uma célula com geometria bem definida. As medidas não podem ser realizadas sob corrente contínua devido à ocorrência de reações eletródicas (oxidação no ânodo e redução no cátodo). Em processos não-faradaicos, cátions e ânions conduzem a corrente através da solução, alternadamente, sendo que a frequência da corrente alternada deve ser da ordem de 1000 Hz, em frequências muito menores surgirá uma pequena corrente faradaica, dando origem a processos redox.

A condutância das soluções eletrolíticas pode ser determinada por medida direta ou relativa (titulação). A primeira consiste na determinação da concentração de uma solução eletrolítica através de uma única medida da condutância, que é limitada face ao caráter não-seletivo dessa propriedade. A titulação condutométrica baseia-se na medida da condutividade de uma solução em função do volume de titulante adicionado.

A Tabela 1 apresenta valores de condutância equivalente iônica para alguns íons, que auxiliam na interpretação dos resultados obtidos em uma medida condutimétrica.

Tabela 1. Condutância equivalente iônica em diluição infinita de algumas espécies iônicas a 25 °C.

Cátion	λ°_{+} (S cm² mol⁻¹)	Ânion	λ°_{-} (S cm² mol⁻¹)
H ⁺	349,8	OH ⁻	199,1
K ⁺	73,5	SO ₄ ²⁻	80,0
NH ₄ ⁺	73,5	Br ⁻	78,1
Ba ²⁺	63,6	I ⁻	76,8
Ag ⁺	61,9	Cl ⁻	76,3
Ca ²⁺	59,5	NO ₃ ⁻	71,5
Cu ²⁺	53,6	CO ₃ ²⁻	69,3
Mg ²⁺	53,0	ClO ₄ ⁻	67,3
Na ⁺	50,1	F ⁻	55,4
Li ⁺	38,6	Ac ⁻	40,9

Referências

D. Skoog, J. Holler e T. Nieman, Princípios de Análise Instrumental, 5^a ed. Porto Alegre, Bookman, 2002.

D. Skoog, D. West, J. Holler e S. Crouch, Fundamentos de Química Analítica, tradução da 8^a ed. norte americana, Thomson, Brasil, 2005.

D.C. Harris, Análise Química Quantitativa, 7^a ed., LTC editora, Brasil, 2008.

F. Cienfuegos e D. Vaitzman, Análise Instrumental, Interciência, Rio de Janeiro 2000.

Experimento nº 1 – Determinação do grau de desacetilação de quitosana

1. Equipamentos, reagentes e vidrarias

- Condutivímetro
- Solução padrão de KCl (calibração do condutivímetro)
- Agitador e barra magnética
- Bureta, béqueres, erlenmeyer, proveta, pipetas volumétricas e balões volumétricos
- Quitosana, hidróxido de sódio, ácido clorídrico, hidrogenoftalato de potássio, fenolftaleína.

2. Procedimento experimental

2.1. *Preparo e padronização das soluções*

a. Solução de hidróxido de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ – Preparar 100 mL de solução de NaOH (MM = $40,0 \text{ g mol}^{-1}$) em água destilada.

b. Padronização da solução de NaOH com hidrogenoftalato de potássio (MM = $204,22 \text{ g mol}^{-1}$) – Transferir 15 mL da solução padrão de hidrogenoftalato de potássio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para um erlenmeyer, adicionar 2 gotas de fenolftaleína e titular até o aparecimento da coloração rósea. Anotar o volume gasto de titulante e calcular a concentração em mol L^{-1} da solução de NaOH.

c. Solução de ácido clorídrico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ – Preparar 100 mL de solução de HCl (MM = $36,46 \text{ g mol}^{-1}$; $d = 1,19 \text{ g mL}^{-1}$; 37,5%) em água destilada.

d. Padronização da solução de HCl com NaOH (padronizado no item “b”) – Transferir para um erlenmeyer um volume de NaOH que consuma um volume aproximado de 15 mL da solução de HCl. Adicionar 2 gotas de fenolftaleína e titular até o aparecimento da coloração rósea. Anotar o volume gasto de titulante e calcular a concentração em mol L^{-1} da solução de HCl.

2.2. *Determinação do grau de desacetilação da quitosana por condutimetria*

a. Pesar cerca de 0,200 g de quitosana em pó (anotar a massa exata pesada) e solubilizar esse biopolímero em 20,0 mL de solução de ácido clorídrico padronizado (ou o suficiente para atingir $\text{pH} \sim 2,0$, anotar o volume exato utilizado), avolumar com água destilada até cobrir a área ativa do eletrodo (anotar

o volume usado para avolumar, pois será utilizado na correção das medidas de condutividade). Em seguida, manter a solução de quitosana sob agitação, e titular com adições sucessivas de 0,5 mL de NaOH 0,1 mol L⁻¹ até o volume total de aproximadamente 40 mL de titulante. Anotar os valores de condutividade (em mS cm⁻¹) vs. volume de titulante adicionado (em mL).

Questionamentos:

- Descrever como é o eletrodo usado nesta técnica.
- Construir um gráfico da condutividade corrigida pelo volume de titulante gasto.

$$k_{\text{corrigida}} = k_{\text{observada}} \left(\frac{V_{\text{amostra}} + V_{\text{titulante}}}{V_{\text{amostra}}} \right)$$

Considere V_{amostra} = volume total contido no béquer (amostra + solução de HCl + água destilada).

- A condutividade corrigida é maior do que a condutividade observada (exceto quando $V_{\text{titulante}}=0,0$ mL). Por quê?
- Determinar a porcentagem (%) de grupos amino livres na quitosana a partir da equação: $M (V_2 - V_1) / MM/m \times 100$.

Onde: M = concentração do NaOH (mol L⁻¹),

V_1 = volume de NaOH adicionado até o 1º ponto de equivalência (mL),

V_2 = volume de NaOH adicionado até o 2º ponto de equivalência (mL),

m = massa da amostra (mg) e

MM = massa molar (g mol⁻¹) de uma unidade monomérica da quitosana.

- Explicar a variação de condutividade em cada uma das regiões representadas no gráfico obtido.
- Qual a importância de determinação do grau de desacetilação, ou seja, a porcentagem de grupos amino livres da quitosana? Explique e mostre a estrutura da mesma.

Experimento nº 2 – Titulação condutométrica de mistura de ácidos

1. Equipamentos, reagentes e vidrarias

- Condutivímetro
- Solução padrão de KCl (calibração do condutivímetro)
- Agitador magnético
- Buretas, béqueres, provetas, pipetas e balões volumétricos
- Hidróxido de sódio, ácido clorídrico e ácido acético
- Amostra de vinagre

2. Procedimento experimental

2.1. *Preparo de soluções*

- Solução de ácido acético $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ – Preparar 25 mL da solução de ácido acético ($MM = 60,04 \text{ g mol}^{-1}$) em água destilada.
- Solução de ácido clorídrico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (preparada no experimento nº 1)
- Solução de hidróxido de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (preparada no experimento nº 1)
- Solução de vinagre adulterada com ácido clorídrico – Preparar 25,0 mL de solução, a partir de 5,5 mL de vinagre e 0,84 mL de HCl 6 mol L^{-1} , completando o volume com água destilada.

2.2. *Titulação de ácido clorídrico com hidróxido de sódio*

Transferir 5,0 mL de ácido clorídrico para um béquer de 150 mL e avolumar com água destilada até cobrir a área ativa do eletrodo (anotar o volume usado para avolumar, pois será usado na correção das medidas de condutividade). Titular com hidróxido de sódio com alíquotas de 1,0 mL sucessivas até próximo ao ponto de equivalência, então adicione uma alíquota que ultrapasse em 1,0 mL o ponto de equivalência. Após essa adição, prossiga a titulação com alíquotas de 1,0 mL sucessivas até 10,0 mL. Anotar os valores de condutividade (em mS cm^{-1}) vs. volume de titulante adicionado (em mL).

2.3. *Titulação de ácido acético com hidróxido de sódio*

Transferir 5,0 mL de ácido acético para um béquer e avolumar com água destilada até cobrir a área ativa do eletrodo. Titular com hidróxido de sódio,

usando alíquotas de 0,3 mL até atingir 3,0 mL e após em seguida utilizar alíquotas de 0,5 mL sucessivas até aproximadamente 10,0 mL. Anotar os valores de condutividade (em mS cm^{-1}) vs. volume de titulante adicionado (em mL).

2.4. Titulação de vinagre (adulterado) com hidróxido de sódio

Transferir 3,0 mL da amostra de vinagre adulterado para um béquer e avolumar com água destilada até a área ativa do eletrodo. Titular com hidróxido de sódio usando alíquotas de 0,5 mL sucessivas até aproximadamente 15,0 mL. Anotar os valores de condutividade (em mS cm^{-1}) vs. volume de titulante adicionado (em mL).

Questionamentos:

- Construir os gráficos de condutividade corrigida *versus* volume de titulante gasto em cada uma das 3 titulações realizadas.

$$k_{\text{corrigida}} = k_{\text{observada}} ((V_{\text{amostra}} + V_{\text{titulante}}) / V_{\text{amostra}})$$

Considere V_{amostra} = volume total contido no béquer (amostra + água destilada).

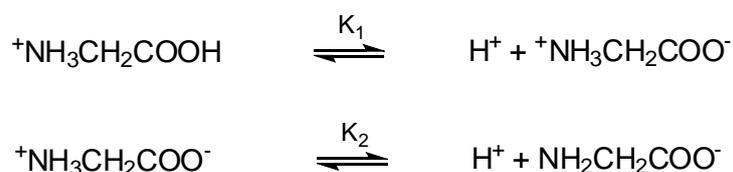
- Explicar a variação de condutividade em cada uma das regiões representadas nos 3 gráficos obtidos (ácido forte, ácido fraco e mistura de ácidos).
- Determinar as concentrações (mol L^{-1}) dos ácidos em cada titulação.
- Determinar a porcentagem (% m/v) de ácido acético na amostra de vinagre adulterada. Comparar com o valor obtido com a porcentagem de ácido acético descrita no rótulo de vinagre. Discutir sobre a diferença observada.
- Uma titulação potenciométrica seria adequada para detectar uma adulteração no vinagre devido à adição de ácido clorídrico? Comentar.

Referência:

J.V. Martins, A.P.R. de Souza, M.O. Salles e S.H.P. Serrano, Determinação de ácido acético em amostra de vinagre adulterada com ácido clorídrico – um experimento integrado de titulação potenciométrica e condutométrica. *Quim. Nova*, 33, 755–758, 2010.

Experimento nº 3 – Determinação das constantes de dissociação e ponto isoelétrico da glicina

A glicina ($MM = 75,07 \text{ g mol}^{-1}$) é um aminoácido com um ponto isoelétrico (P.I.) de 5,97, $pK_{a1} = 2,34$ e $pK_{a2} = 9,58$. Em solução aquosa a glicina existe em três formas: a forma dibásica, completamente protonada ($^+\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$), a forma monoprótica, zwitteriônica ($^+\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-$) e a forma aniônica ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$). A concentração relativa destas espécies depende do valor de pH da solução.



A titulação da glicina completamente protonada com NaOH produz uma curva de titulação de pH típica de um ácido diprótico. Através desta curva é possível calcular as duas constantes de dissociação (K_{a1} e K_{a2}) e a concentração original de glicina. A titulação condutimétrica origina igualmente uma curva com dois pontos de equivalência.

1. Equipamentos, reagentes e vidrarias

- Condutivímetro
- Solução padrão de KCl (calibração do condutivímetro)
- Potenciômetro (pHmetro)
- Eletrodo de vidro combinado
- Soluções tampão de calibração pH 4,0, 7,0 e 10,0
- Agitador e barra magnética
- Hidróxido de sódio, ácido clorídrico e glicina
- Buretas, béqueres, provetas e pipetas volumétricas

2. Procedimento experimental

2.1. Preparo de soluções

- a. Solução de ácido clorídrico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (preparada no experimento nº 1)
- b. Solução de hidróxido de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (preparada no experimento nº 1)

2.2. Titulação potenciométrica e condutimétrica da glicina

- a. Montar um sistema com pHmetro e condutivímetro para medidas simultâneas de pH e condutividade.
- b. Pesar cerca de 0,110 g de glicina (anotar exatamente a massa pesada) diretamente em um béquer e dissolver em água destilada. Acidificar a solução de glicina usando HCl 0,1 mol L⁻¹ até um pH abaixo do valor de pK_{a1} (adicionar 20,0 mL da solução de HCl e verificar se o pH desejado foi atingido, caso necessário adicionar mais ácido). Anotar o volume exato da solução de HCl utilizada. Avolumar com água destilada até cobrir a área ativa dos eletrodos (anotar o volume usado). Titular com NaOH 0,1 mol L⁻¹ usando alíquotas sucessivas de 1,0 mL até um volume total de aproximadamente 45,0 mL (ou até atingir pH ~ 11,5).

Questionamentos:

- Construir um gráfico combinando condutividade corrigida e pH em função do volume de titulante adicionado.

$$k_{\text{corrigida}} = k_{\text{observada}} \left(\frac{V_{\text{amostra}} + V_{\text{titulante}}}{V_{\text{amostra}}} \right)$$

Considere V_{amostra} = volume total contido no béquer (amostra + solução de HCl + água destilada).

- Indicar as principais regiões das curvas de titulação (condutimétrica e potenciométrica) e justificar as variações de condutividade e pH observadas.
- Identificar qual é a espécie predominante em cada região do gráfico de titulação.
- Explique o que é “ponto isoelétrico”, e como pode ser determinado.
- Estimar o ponto isoelétrico e as constantes de dissociação a partir do gráfico. Comparar os valores obtidos com dados da literatura.

Referências:

- L.C. Rosenthal, L.C. Nathan, A conductimetric-potentiometric titration for an advanced laboratory, *J. Chem. Ed.*, 58, 656-658, 1981.
- M.L.S.S. Gonçalves, Métodos Instrumentais para Análise de Soluções, 4ª ed., Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 2001.
- D. Skoog, J. Holler e T. Nieman, Princípios de Análise Instrumental, 5ª ed. Porto Alegre, Bookman, 2002.
- D.C. Harris. Análise Química Quantitativa, 6ª ed. Rio de Janeiro, LTC, 2005.