



Química Analítica **EXPERIMENTAL 2**

Rafael de Queiroz Ferreira
Josimar Ribeiro

ne@ad

Universidade Aberta do Brasil
Universidade Federal do Espírito Santo

Química
Licenciatura

O livro de Química Analítica Experimental 2 trata-se de uma obra com nítida e evidente origem acadêmica que oferece uma abordagem simples e pontual dos principais experimentos apresentados pela Química Analítica Quantitativa. O livro foi dividido em sete Módulos que foram cuidadosamente elaborados para englobar a calibração de aparelhos volumétricos (Módulo 1), toda a análise química gravimétrica (Módulo 2) e volumétrica (Módulos 3 a 6). Destaque especial é dado às aparelhagens e técnicas básicas de laboratório. Não poderíamos deixar de esquecer do último Módulo (Módulo 7) do livro que traz uma gama de experimentos voltados a Química Analítica Instrumental. Por fim, os estudantes terão a oportunidade de verificar e acompanhar o seu desenvolvimento por meio das várias atividades que são colocadas ao longo dos Módulos.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
Núcleo de Educação Aberta e a Distância

Química Analítica **EXPERIMENTAL 2**

Prof. Dr. Rafael de Queiroz Ferreira
Prof. Dr. Josimar Ribeiro

Vitória
2012

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO

Presidente da República

Dilma Rousseff

Ministro da Educação

Aloizio Mercadante

Diretoria de Educação a Distância DED/CAPES/MEC

João Carlos Teatini de Souza Climaco

Reitor

Reinaldo Centoducatte

Diretora Geral do Núcleo de Educação Aberta e a Distância - ne@ad

Maria Aparecida Santos Corrêa Barreto

Coordenadora UAB da UFES

Teresa Cristina Janes Carneiro

Coordenadora Adjunta UAB da UFES

Maria José Campos Rodrigues

Diretora Administrativa do ne@ad

Maria José Campos Rodrigues

Diretor Pedagógico do ne@ad

Júlio Francelino Ferreira Filho

Diretor do Centro de Ciências Exatas

Armando Biondo Filho

Coordenador do Curso de Graduação Licenciatura em Química - EAD/UFES

Josimar Ribeiro

Revisor de Conteúdo

Elias Meira da Silva

Revisor de Linguagem

Elias Meira da Silva

Design Gráfico

LDI - Laboratório de Design Instrucional

ne@ad

Av. Fernando Ferrari, 514
CEP 29075-910, Goiabeiras
Vitória - ES
(27) 4009 2208

Laboratório de Design Instrucional

LDI coordenação

Heliana Pacheco
José Otavio Lobo Name
Ricardo Esteves

Gerência

Iury Borel
Samira Bolonha Gomes

Editoração e Capa

Thiers Ferreira

Ilustração

Alexssandro Furtado

Impressão

Gráfica e Editora Liceu

Dados Internacionais de Catalogação-na-publicação (CIP)
(Biblioteca Central da Universidade Federal do Espírito Santo, ES, Brasil)

Ferreira, Rafael de Queiroz.
Química analítica experimental, 2 / Rafael de Queiroz
Z39c Ferreira, Josimar Ribeiro. - Vitória : UFES, Núcleo de Educação
Aberta e a Distância, 2012.
101 [1] p. : il.

Inclui bibliografia.
ISBN: 978-85-60312-59-7

1. Química analítica. 2. Química experimental. I. Ribeiro,
Josimar. II. Título.

CDU: 543



Esta licença permite que outros remixem, adaptem e criem a partir deste trabalho para fins não comerciais, desde que atribuam ao autor o devido crédito e que licenciem as novas criações sob termos idênticos.

A reprodução de imagens nesta obra tem caráter pedagógico e científico, amparada pelos limites do direito de autor, de acordo com a lei nº 9.610/1998, art. 46, III (citação em livros, jornais, revistas ou qualquer outro meio de comunicação, de passagens de qualquer obra, para fins de estudo, crítica ou polêmica, na medida justificada para o fim a atingir, indicando-se o nome do autor e a origem da obra). Toda reprodução foi realizada com amparo legal do regime geral de direito de autor no Brasil.

SUMÁRIO

MÓDULO I	1. Aparelhagem e técnicas básicas de trabalho no laboratório	pág. 07
	1.1. Balança analítica	pág. 08
	1.2. Vidrarias aferidas	pág. 09
	1.3. Técnicas básicas de laboratório	pág. 16
	EXPERIMENTO 1. Calibração de aparelho volumétricos Aferição de uma pipeta	pág. 23 pág. 23
MÓDULO II	EXPERIMENTO 2. Análise gravimétrica	pág. 31
	Determinação do teor de cloreto no sal de cozinha	pág. 31
MÓDULO III	EXPERIMENTO 3. Volumetria de titulação ácido-base	pág. 39
	Preparo e padronização de uma solução de NaOH	pág. 39
	Determinação do teor de ácido acético no vinagre	pág. 41
	Preparo e padronização de uma solução de HCl	pág. 42
	Determinação do teor de hidróxido de magnésio no leite de magnésia	pág. 45
MÓDULO IV	EXPERIMENTO 4. Volumetria e precipitação (Método de Mohr)	pág. 53
	Preparo e padronização de uma solução de AgNO_3	pág. 53
	Determinação da composição de uma mistura de sais de mesmo ânion	pág. 55
MÓDULO V	EXPERIMENTO 5. Volumetria de oxirredução	pág. 61
	Preparo e padronização de uma solução de KMnO_4	pág. 61
	Determinação do teor de ferro em uma amostra de minério de ferro	pág. 64

MÓDULO VI

EXPERIMENTO 6. Volumetria de complexão	pág. 69
Preparo e padronização de uma solução de EDTA	pág. 69
Determinação da dureza da água de torneira	pág. 70

EXPERIMENTO 7. Fotometria de chama	pág. 77
Determinação de sódio e/ou potássio por Fotometria de chama	pág. 77

EXPERIMENTO 8. Titulação condutimétrica	pág. 80
Titulação condutimétrica de uma solução de HCl e uma solução de H ₃ COOH com NaOH	pág. 80

MÓDULO VII

EXPERIMENTO 9. Titulação potenciométrica	pág. 84
Titulação potenciométrica de uma solução de H ₃ PO ₄ com NaOH	pág. 84

EXPERIMENTO 10. Estudo espectrofotométrico	pág. 88
Verificação da validade da lei de Beer-Lambert	pág. 88
Referências bibliográficas	

	pág. 94
EXPERIMENTO 11. Cromatografia em camada delgada (CCD)	pág. 94
Separação de indicadores por CCD	

EXPERIMENTO 12. Cromatografia em coluna	pág. 98
Separação de pigmentos	pág. 98

Módulo I



1. Aparelhagem e técnicas básicas de trabalho no laboratório

Como vimos no Volume 1 deste livro, a Química Analítica engloba desde procedimentos químicos simples por “via seca” ou “via úmida” a elaborados métodos instrumentais de análise. Contudo, o desenvolvimento de instrumentação avançada e de procedimentos analíticos modernos cria a falsa idéia de que as técnicas básicas e as aparelhagens simples são pouco importantes quando se deseja obter resultados exatos, reprodutíveis e confiáveis. Neste Módulo, esse conceito será quebrado a partir da descrição de algumas das aparelhagens básicas de laboratório e das manipulações associadas às medidas empregadas na Química Analítica Quantitativa.

Antes, porém, faz-se necessário lembrar algumas regras básicas de segurança no trabalho experimental de laboratório:

(I) Usar óculos de segurança com proteção lateral para proteger os olhos de líquidos e fragmentos de vidro;

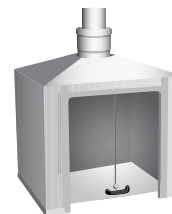
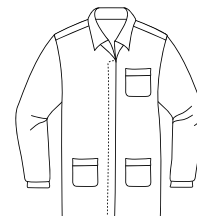
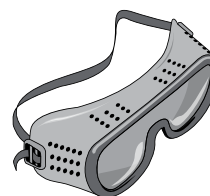
Observação: Lentes de contato devem ser evitadas no laboratório, pois podem reter vapores entre as lentes e os olhos.

(II) Usar jaleco ou guarda-pó para proteger a pele de respingo e do fogo;

(III) Usar luvas de borracha ao manipular reagentes concentrados, principalmente ácidos e bases;

(IV) Nunca comer ou beber no interior de um laboratório;

(V) Usar a capela para manusear solventes orgânicos, ácidos concentrados, amônia concentrada, dentre outros reagentes voláteis ou durante o processo de abertura de amostras;





(VI) Usar máscara respiratória ao manipular pós muito finos para evitar a inalação da nuvem de poeira;

(VII) Manter a bancada sempre limpa para prevenir o contato acidental de usuários do laboratório com substâncias tóxicas;



(VIII) Caso ocorra o contato da pele com reagentes químicos, lavar a área afetada com água corrente em abundância. Dependendo do tipo de exposição, usar chuveiro de emergência ou lava olhos;

(IX) Saber a correta localização do extintor de incêndio, bem como sua manipulação em uma situação de emergência;



(X) A presença de um kit de primeiros socorros nas dependências do laboratório químico é indispensável;

(XI) Todos os frascos devem ser rotulados para identificação clara e precisa de seu conteúdo;



(XII) Descartar os resíduos de laboratório em local adequado e de maneira correta.

Observação: Reagentes com elevado nível de toxicidade devem ser coletados e receber tratamento prévio antes do descarte em local apropriado no laboratório.



1.1 Balança analítica

A balança analítica tem sido, por muitos anos, uma importante ferramenta em tarefas de metrologia, inspeção, e produção em processos químicos diversos. Apesar de apresentar um projeto que já passou por diversas alterações nos últimos dois séculos, os princípios de operação e manutenção mudaram pouco nesse período.

Basicamente, existem dois tipos de balanças clássicas usadas pela Química Analítica. A balança de dois pratos, que foi bastante popular durante muito tempo, mas que agora se encontra praticamente em desuso e, suas sucessoras, as balanças de prato único ou balanças de

substituição com operação mecânica, que evoluíram para as conhecidas balanças eletrônicas.

Uma balança eletrônica usa um eletroímã para contrabalançar uma carga presente no prato da balança. A Figura 1 apresenta uma típica balança analítica com capacidade entre 100 e 200 g e sensibilidade entre 0,01 e 0,1 mg.

Observação: A sensibilidade indica o menor incremento de massa que pode ser medido por uma balança.

As balanças eletrônicas cobrem quatro faixas de peso: até cerca de 200 g, com leituras a cada 0,1 mg (macrobalança); até cerca de 30 g, com leituras a cada 0,01 mg (semimicrobalança); até cerca de 20 g, com leituras a cada 1 µg (microbalança) e até cerca de 5 g, com leituras a cada 0,1 µg (ultramicrobalança).

Dentre os cuidados e regras práticas que devem ser considerados ao usar uma balança analítica podem-se citar:

- (I) Jamais tocar com as mãos os objetos a serem pesados. Em vez disso eles devem ser manipulados com uma pinça ou com um pedaço de papel limpo;
- (II) As pesagens devem ser realizadas à temperatura ambiente para evitar erros devido à formação de correntes de convecção pela diferença de calor entre o recipiente a ser pesado e a balança;
- (III) Efetuar as pesagens em recipientes adequados (béquer pequeno, vidro de relógio, papel acetinado, pesafiltro, cadinho etc.) e jamais colocar reagentes diretamente sobre os pratos da balança;
- (IV) Efetuar a limpeza imediata, com pincel macio, do prato da balança caso alguma substância química caia sobre o mesmo;
- (V) Manter as laterais da câmara de pesagem fechadas ao realizar as leituras, para evitar erro devido a passagens de correntes de ar;
- (VI) Nunca colocar ou retirar objetos do prato de uma balança sem que ela esteja travada ou estabilizada;
- (VII) Nunca exceda a capacidade da balança e jamais deixar pesos na balança após a pesagem.

Portanto, para realizar a pesagem de um reagente químico, deve-se inicialmente colocar um recipiente limpo de forma centralizada no prato da balança. Em seguida deve-se efetuar a “tara” da balança.

Observação: A massa do recipiente vazio é chamada de tara. Quando descontamos essa massa estamos zerando a balança. As balanças



Figura 1 Balança Analítica.

analíticas modernas apresentam um mecanismo que desconta esse valor digitalmente caso seja necessário.

Caso a balança não possa descontar automaticamente a tara ou caso esse procedimento não seja necessário, deve-se anotar a massa do recipiente vazio para posterior subtração com recipiente cheio. Finalmente, adiciona-se a substância a ser pesada no conjunto balança/recipiente de pesagem e lê-se a nova massa.

1.2 Vidrarias aferidas

Antes de iniciar qualquer trabalho em um laboratório químico, é necessário saber distinguir e usar corretamente cada vidraria aferida, de modo que se minimize o erro nas análises.

A aparelhagem aferida (ou volumétrica) empregada na análise quantitativa é, em geral, fabricada dentro de limites especificados, particularmente no que diz respeito à exatidão da calibração. O Instituto Britânico de Padrões (do inglês *British Standards Institution*, BSI) reconhece dois tipos de aparelhagem: as de Classe A e as de Classe B. As vidrarias da Classe A são destinadas a trabalhos que exigem maior precisão, uma vez que apresentam limites de tolerância mais rigorosos. Já as vidrarias da Classe B são empregadas no trabalho de rotina. No entanto, ambas as vidrarias são, normalmente, feitas com vidro de alta qualidade, resistem ao calor e podem ser usadas por muitos anos desde que de forma correta.

As vidrarias volumétricas podem ainda ser graduadas, como, por exemplo, as provetas, as pipetas e as buretas, ou seja, podem conter subdivisões aferidas de seu volume total. Além disso, existem, basicamente, dois tipos de frascos volumétricos disponíveis, a saber: aqueles calibrados para conter certo volume, o qual, se transferido, não será totalmente (do inglês *to contain*, TC) e aqueles calibrados para transferir determinado volume (do inglês *to deliver*, TD). Isso ocorre porque cada frasco volumétrico apresenta uma aderência do fluido em suas paredes internas, mesmo estando limpo e seco. Portanto, um frasco construído para conter um determinado volume de líquido (TC), sempre escoará um volume menor, se for usado numa transferência. Já as vidrarias volumétricas TD possuem seus volumes corrigidos, com respeito à aderência do fluido, e, por conseguinte, escoarão o volume indicado, se usados em uma transferência. Além disso, outros fatores

podem influenciar na quantidade de líquido escoado por uma vidraria volumétrica, tais como: sua forma geométrica, tipo de limpeza usada na superfície interna, tempo de drenagem, viscosidade do líquido, ângulo de escoamento do líquido e tensão superficial do líquido.

Já a capacidade de um frasco de vidro pode variar com a temperatura. Por isso, é necessário definir uma temperatura de trabalho. Na Inglaterra, o BIS admite dois padrões de temperatura 20 ou 27 °C. Já nos EUA o Escritório Nacional de Padrões adota as temperaturas de 20 ou 25 °C para calibração de vidrarias.

É importante conhecer também a exatidão do volume retido em uma vidraria TC, bem como a precisão do volume escoado por uma vidraria TD. A seguir apresentaremos as principais vidrarias volumétricas empregadas na química analítica quantitativa.

Pipetas

As pipetas são vidrarias volumétricas usadas para a transferência de volumes conhecidos de líquidos, de modo preciso, sob determinadas temperaturas. Basicamente, podem-se classificar as pipetas em dois tipos: pipetas volumétricas ou de transferência e pipetas graduadas.

As pipetas de transferências são tubos longos de vidro com um bulbo central cilíndrico. Elas possuem a extremidade inferior (de escoamento) estreita e têm uma marca de calibração de seu volume gravado na parte superior (de sucção), acima do bulbo (Figura 2a). As pipetas volumétricas não são empregadas no trabalho de precisão, no qual geralmente se prefere uma bureta. Elas acompanham as normas BS 1583 e ISSO 684, e têm, como código para fácil reconhecimento, um anel colorido na parte final do tubo de sucção, que identifica a capacidade que varia de 1 a 200 mL (BS 5898).

Como foi mencionado anteriormente as vidrarias aferidas são calibradas de modo a levar em conta o filme líquido que fica retido na sua parede interna. Com as pipetas não é diferente e a grandeza deste filme líquido varia com o tempo de drenagem, sendo necessária a adoção de um tempo de escoamento uniforme durante a transferência de líquidos. Como o líquido é escoado pela ação da gravidade é comum remover a pipeta do frasco para onde o líquido foi transferido cerca de 15 segundos após o escoamento total. O líquido retido ao final de uma transferência usando uma pipeta volumétrica deverá ser sempre desprezado.

Já as pipetas graduadas são tubos retos de diâmetro relativamente pequeno, sem bulbo central e com uma escala numerada de cima para baixo, até a sua capacidade máxima (Figura 2b). Elas são construídas segundo a especificação padrão BS 6696 e apresentam códigos de cores, de acordo com as normas ISSO 1769. Podem ser usadas para transferir frações do seu volume total, porém, com uma precisão um pouco menor.

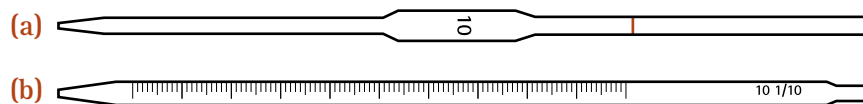


Figura 2. Pipetas: (a) volumétrica e (b) graduada.

É comum usar o bulbo de sucção (ou pêra de borracha) mesmo quando se pipetam substâncias inofensivas. Esse dispositivo garante a sucção e escoamento seguro de líquidos no ambiente de laboratório (Figura 3).

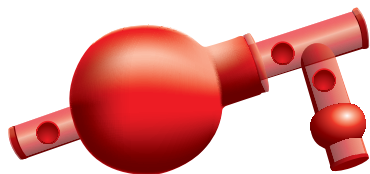


Figura 3. Pêra de borracha.

Além das duas modalidades apresentadas acima, hoje em dia é muito comum num laboratório analítico o uso de pipetas de seringa (Figura 4a) e micropipetas com ponteiras descartáveis (Figura 4b). Elas são usadas na manipulação de soluções tóxicas e volumes repetidos em grande número para análises múltiplas. As pipetas de seringa e micropipetas com ponteiras descartáveis podem ter volumes fixos ou variáveis e empregam um sistema de acionamento que permite a operação por um êmbolo que percorre dois pontos fixos no interior da mesma.

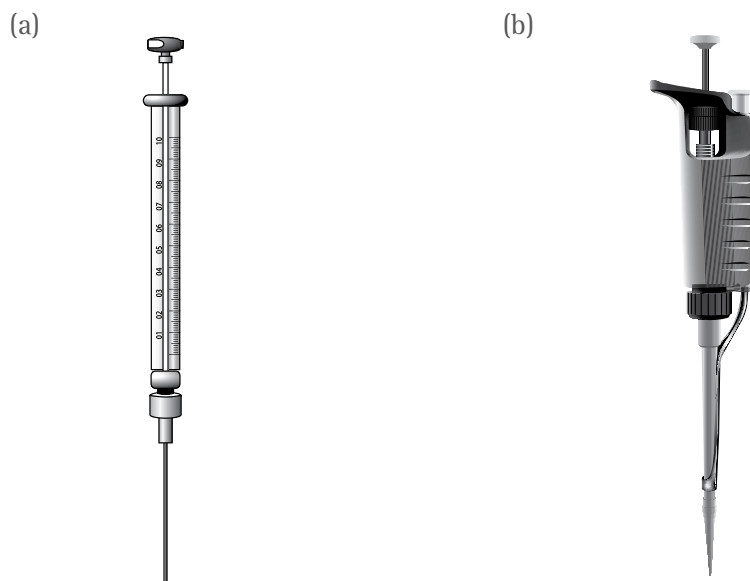


Figura 4. Pipetas de (a) seringa e (b) micropipetas com ponteiras descartáveis.

As micropipetas transferem volumes entre 1 e 1000 μL , nelas o líquido fica contido em uma ponteira descartável de polipropileno, que é inerte a maioria das soluções aquosas (exceto as dos ácidos nítrico e sulfúrico concentrados) e para muitos solventes orgânicos (exceto clorofórmio). No entanto as micropipetas precisam sofrer calibração e manutenção periódicas (limpeza, troca de selo e lubrificação) e os operadores necessitam de certificação. Já as seringas de microlitro apresentam volumes de 1 a 500 μL e possuem exatidão e precisão próximas de 1%. Para utilizá-las é preciso encher e descartar seu volume várias vezes com o líquido que será transferido para poder promover a lavagem das paredes de vidro internas e remover bolhas de ar. Cuidado especial deve ser dado ao transferir soluções ácidas já que a agulha metálica pode ser atacada por ácidos fortes e com isso contaminar a amostra com ferro.

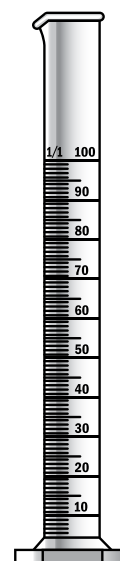


Figura 5. Provetas

Provetas

As provetas são cilindros graduados empregadas para medidas aproximadas de volume, ou seja, onde não se deseja um grau moderado de exatidão uma vez que o desvio padrão da medida de volume feita com estes aparelhos é de cerca de 1% (Figura 5). Normalmente, encontramos a disposição no comércio provetas com uma capacidade que varia de 2 a 2000 mL nas modalidades TC e TD.

Buretas

As buretas são tubos cilíndricos longos de vidro, graduados, de diâmetro interno uniforme, com uma torneira (ou válvula) de vidro ou de politetrafluoretileno (PTFE) na extremidade inferior, para controle do fluxo do líquido nela contido, e uma ponta. Já na parte superior existe uma entrada de diâmetro igual ou superior ao diâmetro da bureta para preenchimento da mesma e uma marca que indica 0 mL (Figura 6).

As buretas são fracos TD, usadas para escoar volumes variáveis de líquido e empregadas geralmente em titulações. Elas são encontradas no comércio com capacidades de 5, 10, 25, 50 e 100 mL (microburetas são encontradas com capacidade de até 0,1 mL graduadas em intervalos de $1\mu\text{L}$).

Para se lê o nível de um líquido na bureta, é importante que os olhos estejam na mesma altura do topo do líquido. Esse procedimento é necessário para evitar o erro de paralaxe, ou seja, o erro que ocorre

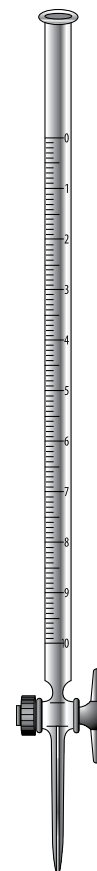


Figura 6. Bureta.

quando os olhos não estão na mesma altura que o líquido. Se os olhos estiverem acima desse nível, o líquido parecerá estar mais alto do que de fato está. Se os olhos estiverem abaixo, o líquido aparentará menos quantidade do que realmente existe na bureta.

A leitura do nível do líquido na bureta é feita a partir do menisco côncavo formado pela superfície do mesmo. A seguir são apresentados alguns cuidados importantes que devem ser tomados quando do uso de uma bureta.

(I) Verifique se a bureta está limpa e se o líquido escoar livre e uniformemente por toda a extensão da escala sem deixar líquido preso pelas paredes;

(II) Lave de três a quatro vezes a bureta com pequenos volumes da solução titulante;

(III) Elimine as bolhas de ar, principalmente nas proximidades da torneira de vidro ou de PTFE, antes de usar a bureta;

(IV) Deixe escoar lentamente e com velocidade constante o líquido titulante através da bureta;

(V) Nas proximidades do ponto final da titulação, deixe escoar uma fração de uma gota;

(VI) Leia o volume transferido a partir da base do menisco caso o líquido seja transparente e a partir do topo do menisco caso o líquido apresente coloração intensa;

(VII) Estime a leitura a um décimo de uma divisão e evite paralaxe.

Pessoas destros devem usar a mão esquerda na torneira colocando os dedos atrás da bureta com o polegar em frente e segurando a torneira entre o polegar e o dedo indicador. Esse procedimento evita que a torneira se desloque de modo a prevenir vazamentos e manter a operação sob controle. Já indivíduos canhotos devem proceder de modo inverso. A gota que permanece na ponta da bureta é removida a partir do contato da mesma com as paredes do frasco receptor, pequenas quantidades de água destilada podem ser usadas através de uma pisseta para lavar as paredes do frasco receptor. A agitação do frasco é feita suavemente com a mão direita (com a mão esquerda no caso de indivíduos canhotos), durante a adição do titulante. Sempre que possível é aconselhável o uso de agitador com barra magnética (peixinho), para uma melhor agitação do meio reagente.

Balões volumétricos

Os balões aferidos, mais conhecidos como balões volumétricos, são vidrarias em forma de pêra, de fundo chato e com gargalo longo e estreito. Também são providos de uma tampa de vidro esmerilhada ou de PTFE e são construídos para conter exatamente um certo volume de líquido, numa determinada temperatura (Figura 7).

Uma linha fina gravada em torno do gargalo indica o volume que ele contém em uma dada temperatura, geralmente 20 ou 25 °C (a capacidade e a temperatura de referência devem estar claramente marcadas no balão volumétrico). O gargalo deve ser bastante estreito em relação ao corpo do balão volumétrico para evitar erros de paralaxe e, principalmente, para que um pequeno erro no ajuste do nível de líquido à marca não ocasione um erro considerável no volume total.

Os balões volumétricos estão disponíveis no mercado nas Classes A e B e com as seguintes capacidades: 1, 2, 4, 10, 20, 50, 100, 200, 250, 500, 1000, 2000 e 5000 mL. Eles podem ser empregados tanto na preparação de soluções de concentração conhecida como na diluição de soluções já preparadas.

Para usar um balão volumétrico, primeiro dissolvemos por agitação a massa desejada de reagente com uma quantidade de líquido tal que o volume da solução obtida seja menor do que o volume do balão volumétrico. Em seguida, adicionamos mais líquido e agitamos a solução novamente. Deve-se ajustar o volume final com o maior volume possível de líquido homogeneizado dentro do balão volumétrico. Para maior controle, adicionamos as gotas finais de líquido com uma pipeta de Pasteur e acerta-se o menisco do líquido à marca, apoiando o balão volumétrico em uma superfície horizontal. Finalmente, tampa-se o frasco com firmeza e invertendo-o várias vezes para garantir a completa homogeneização da solução.

Limpeza das vidrarias volumétricas

Todos os equipamentos volumétricos usados em uma análise quantitativa devem estar perfeitamente limpos antes do uso, pois a presença de substâncias gordurosas nas suas paredes internas pode induzir erros no resultado final da análise.

Materiais de vidro não são atacados por ácidos (exceto o ácido fluorídrico) ou soluções diluídas de detergente, a não ser após um contato muito prolongado ou se o solvente for evaporado. Normalmente usa-se

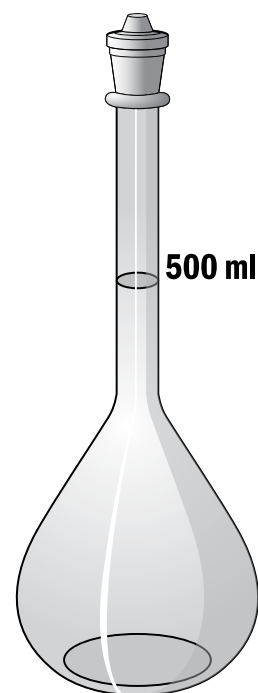


Figura 7. Balão Volumétrico.

como solução de limpeza uma solução de detergente de 1 a 2%, ou uma solução sulfonídrica (mistura de H_2SO_4 e HNO_3 , ambos concentrados e na proporção de 1:1 v/v) ou ainda uma solução de etanolato de sódio ou potássio (NaOH ou KOH 5% m/v, em etanol).

Observação: Uma mistura sulfocrômica deve ser evitada na limpeza de vidrarias, pois deixa muito resíduo de crômio adsorvido nas paredes do vidro e é um poluente em potencial para o meio ambiente, em termos de crômio (VI).

Os frascos volumétricos devem ser limpos agitando-se uma pequena quantidade da solução de detergente nele introduzido. Caso este procedimento não seja suficiente, costuma-se a deixar o frasco imerso em uma solução sulfonídrica por cerca de 15 a 30 minutos, antes de ser novamente lavado e testado. As soluções de etanolato de sódio ou potássio devem ser usadas somente em casos extremos, pois ataca rapidamente a vidraria. O tempo de contato da solução de etanolato com o material de vidro não deve exceder um minuto e o mesmo deve ser enxaguado com água algumas vezes, além de uma solução diluída de HCl a 2% (v/v), para neutralizar qualquer traço de substância alcalina, para em seguida ser enxaguado novamente com água.

É aconselhável evitar o uso de substâncias abrasivas na limpeza de materiais volumétricos. Uma bureta pode ser lavada com uma escova apropriada de haste longa e detergente. Como destacamos no procedimento de utilização de uma bureta, as vidrarias volumétricas são dadas como limpas ao se verificar que a água destilada escorre uniformemente pelas paredes internas.

Para limpeza de uma pipeta, deve-se colocar a mesma, imersa em solução de limpeza adequada durante aproximadamente 15 minutos. Em seguida deve-se enxaguar muito bem (enxaguar sete vezes com pequenas porções de 1/3 do volume da vidraria) as pipetas e colocá-las em um suporte adequado para secagem.

Para acelerar o processo de secagem é conveniente lavar as vidrarias com etanol ou acetona de boa qualidade.

1.3. Técnicas Básicas de Laboratório

Amostragem

Consiste na seleção, por parte do analista, de uma amostra representativa de uma grande quantidade de material. Nesse processo particiona-se o material de origem para obter uma amostra adequada para executar o trabalho no laboratório. Normalmente a amostra é seca em um intervalo de temperatura de 105 a 110 °C antes da análise.

Pesagem

Como foi visto anteriormente as operações de pesagem na Química Analítica Quantitativa são realizadas com o auxílio de uma balança analítica. Para tanto, também são necessárias outras aparelhagens como frascos de pesagem e dessecadores.

Um dessecador é um recipiente fechado que contém um agente de secagem chamado dessecante. Sua tampa é engraxada para que feche de forma hermética e o dessecante é colocado abaixo do disco perfurado na parte de baixo do dessecador (Figura 8). Os principais dessecantes são: peclorato de magnésio anidro ($\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$), anidrona ($\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 1-1,5\text{H}_2\text{O}$), óxido de bário (BaO), alumina (Al_2O_3), pentóxido de fósforo (P_4O_{10}), sulfato de cálcio ou drierita (CaSO_4) e sílica gel (SiO_2).

A rotina de pesagem parte da transferência do material proveniente da amostragem para um frasco de pesagem. Em seguida esse frasco deve ser tampado, quando necessário, e colocado em um dessecador. O uso do dessecador possibilita a retirada de amostras do frasco de pesagem conforme a necessidade.

Dissolução

Geralmente para se iniciar uma análise química é necessário que o elemento desejado (analito) esteja em solução. Portanto, é comum preparar uma solução conveniente da amostra (geralmente sólida), por meio de um tratamento químico adequado, que pode ser suave ou energético, ácido ou básico, em solução ou por fusão, e que é chamado usualmente de dissolução, abertura ou preparo da amostra.

A maior parte das substâncias orgânicas dissolve-se facilmente em um solvente orgânico adequado, em água, ácidos ou bases. Já as substâncias inorgânicas geralmente dissolvem-se em água ou ácidos diluídos. Uma análise qualitativa preliminar indica o melhor procedimento a adotar.

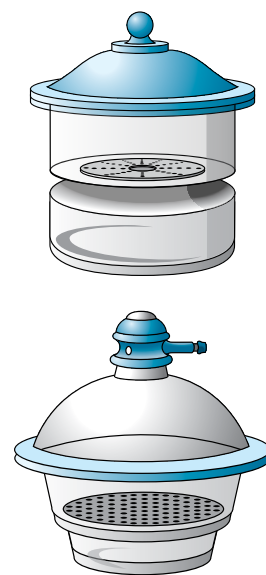


Figura 8. Dessecador.

As principais técnicas empregadas no preparo ou dissolução de amostras são:

- (I) Solubilização com água, usada na solubilização de sais solúveis e realizada em aparelhagem de vidro (geralmente em béquer);
- (II) Solubilização com ácido clorídrico concentrado, usada na solubilização de materiais carbonatados (ex.: calcário), de alguns óxidos (ex.: óxido de ferro e óxido de manganês) e de alguns metais situados abaixo do hidrogênio na série eletroquímica (ex.: alumínio metálico e zinco metálico);
- (III) Solubilização com ácido nítrico concentrado a quente, usada na solubilização de alguns óxidos (ex.: óxido de cobre) e metais (ex.: cobre metálico, chumbo metálico e prata metálica);
- (IV) Solubilização com água régia (mistura de 75% de ácido clorídrico com 25% de ácido nítrico v/v), usada na solubilização de metais (ex.: solubilização de metais nobres como ouro, prata, platina e paládio) devido principalmente a seu caráter oxidante;
- (V) Solubilização com ácido fluorídrico, usada para a solubilização de materiais siliconados (Ex.: silicatos, areia, etc.) já que o silício é atacado pelo ácido fluorídrico formando o composto volátil SiF_4 . Portanto, o tratamento é executado em cápsula ou cadinho de platina ou PTFE;
- (VI) Abertura por fusão com carbonato de sódio anidro, usada para a solubilização de materiais silicosos (ex.: argila, feldspato e talco). A fusão alcalina é executada em cadinho de níquel ou de ferro, sendo o bolo obtido pela fusão dissolvido posteriormente com ácido clorídrico;
- (VII) Abertura por fusão com peróxido de sódio e hidróxido de sódio, usada na decomposição de alguns óxidos (ex.: cromita ou óxido de cromo e cassiterita ou óxido de estanho). Novamente utiliza-se um cadinho de níquel ou de ferro, sendo o bolo obtido pela fusão dissolvido posteriormente com ácido clorídrico;
- (VIII) Abertura por fusão com pirossulfato de potássio, usada na decomposição de alguns óxidos e fosfato (ex.: rutilo ou óxido de titânio e apatita ou fosfato de cálcio). Diferentemente das anteriores, esta fusão é executada em cadinho de porcelana, sendo o bolo de fusão resultante solubilizado, geralmente com ácido sulfúrico.

Para a obtenção de uma solução conveniente da amostra, por meio de qualquer um dos procedimentos descritos acima, é necessário que a amostra sólida a ser analisada esteja finamente dividida e bem homogênea, de modo que a quantidade pesada para o ataque seja representativa.

Precipitação

Técnica usada para separar o elemento a ser dosado (analito) da solução original por meio da formação de um precipitado convenientemente escolhido em cada caso. A formação desse precipitado foi estudada previamente no equilíbrio de solubilidade e depende diretamente da escolha do reagente precipitante. Porém, a escolha do reagente precipitante está intimamente ligada a alguns fatores, tais como a solubilidade, as características físicas e a pureza do precipitado.

Deve-se escolher um reagente precipitante que conduza à formação de um precipitado quantitativamente insolúvel. Seguindo o princípio estabelecido pelo efeito do íon comum, é aconselhável usar um excesso do reagente precipitante, já que este diminui a solubilidade do precipitado.

Observação: De acordo com o equilíbrio de complexação, um aumento de solubilidade é evidenciado apenas quando observasse a formação de um complexo solúvel pela adição de excesso de reagente precipitante.

É importante o conhecimento prévio do tipo de precipitado que será obtido, pois, a etapa seguinte de filtração, a ser empregada na separação do precipitado do meio de precipitação, depende diretamente dessa informação. O conhecimento prévio do tipo de precipitado também indicará a necessidade ou não de digestão.

Observação: A digestão é o tempo em que o precipitado, após ter sido formado, permanece em contato com o meio de precipitação visando obter um precipitado constituído de partículas grandes, facilmente filtráveis e o mais puro possível.

Pegando o gancho da digestão deve-se procurar obter um precipitado o mais puro possível, e para tanto é necessário um cuidado especial na escolha dos reagentes de precipitação empregados, não só em relação à pureza dos mesmos como também na velocidade de sua adição. De modo geral, é recomendada a adição lenta do reagente de precipitação gota a gota (por meio de uma pipeta), sob agitação, e sempre que possível, a quente.

Filtração

A filtração é o processo de separação do precipitado do meio em que se processou a sua formação. Seu objetivo é o isolamento quantitativo do sólido do meio filtrante, livre de solução.



Figura 9. Sistema de filtração a vácuo.

A técnica de filtração dependerá do tratamento a que o precipitado será submetido na fase seguinte (secagem ou calcinação).

Caso o precipitado seja seco entre 100 e 120 °C, em estufa, é necessário que a filtração seja feita em um funil de vidro sinterizado (também chamado de cadinho filtrante de Gooch) com sucção para acelerar a filtração. Para isso se emprega um frasco de sucção, geralmente um kitassato e um aspirador, que pode ser uma trompa d'água ou uma bomba de vácuo (Figura 9). A placa porosa de vidro do funil permite que o líquido passe, mas retém os sólidos. Nesse processo de filtração o funil vazio é primeiramente seco a 110 °C e pesado. Após coletar o sólido e ser seco novamente, o funil e seu conteúdo é pesado uma segunda vez para determinar a massa de sólido coletada. O líquido no qual a substância precipita ou cristaliza é chamado de **água-mãe**. Já o líquido que passa pelo filtro é chamado de **filtrado**.

Quando o precipitado precisa ser calcinado em temperaturas elevada na etapa posterior, ele deve ser coletado em um papel de filtro sem cinzas, que deixa um pequeno resíduo (inferior ao erro da balança – 0,2 mg) quando queimado (Figura 10).

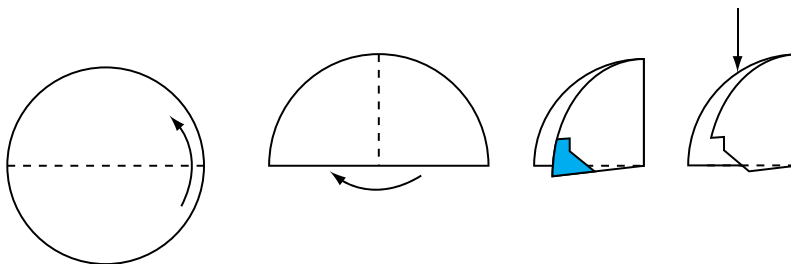


Figura 10. Papel de filtro.

A filtração com auxílio do papel de filtro é feita por gravidade, sem sucção. Nela o papel de filtro circular é dobrado em quartos (dobrado ao meio e em seguida dobrado ao meio novamente) retirando um dos cantos (para acomodar melhor o papel no funil) e inserido num funil cônico de vidro, tomando-se o cuidado de umedecê-lo após sua inserção no funil, de modo a se obter uma boa aderência. O diâmetro do papel de filtro deve ser tal que sua parte superior deve estar de 1 a 2 cm abaixo da borda do funil de vidro.

A filtração é feita por decantação, transferindo-se primeiro o líquido sobrenadante e em seguida o precipitado. A transferência é feita com o auxílio de um bastão de vidro, recolhendo-se o filtrado em um

béquer. A extremidade inferior da haste do funil deve ser encostada na parede interna do béquer usado no recolhimento do filtrado.

Quando o líquido é despejado no funil, uma coluna de líquido sem interrupção deverá encher a haste do funil. O peso do líquido na haste do funil ajuda a acelerar a filtração. Para filtrar, vertemos a lama (suspensão de um sólido em um líquido) de um precipitado com o auxílio de um bastão de vidro para dentro do funil, evitando, assim que a lama escorra pelo lado de fora do béquer. As partículas aderidas ao béquer ou ao bastão podem ser desprendidas com um policial de borracha (bastão de vidro com um pedaço de borracha chato preso a uma das pontas), usando um jato do líquido apropriado de lavagem contido em um frasco lavador (pisseta), para auxiliar no processo.

Não se deve deixar o precipitado secar no filtro durante a filtração, pois isto pode formar canaletas na massa de precipitado, o que, posteriormente, provocará uma lavagem deficiente do mesmo. O ideal é manter, durante toda a filtração, o nível de solução a $\frac{3}{4}$ da altura do papel de filtro no funil.

Lavagem

A maior parte dos precipitados é produzida na presença de uma ou mais substâncias solúveis que freqüentemente não são voláteis na temperatura de secagem ou calcinação do precipitado. Portanto, é necessário “lavar” o precipitado para remover estas impurezas e parte da água-mãe que ficou retida no mesmo. Nesse processo utiliza-se o menor volume possível de líquido de lavagem para remover a matéria indesejável uma vez que não existem precipitados completamente insolúveis. Aconselha-se lavar com várias porções pequenas de líquido de lavagem, drenando bem entre cada lavagem, do que com uma ou duas porções maiores ou com a adição de novas porções do líquido de lavagem enquanto a solução ainda está no filtro.

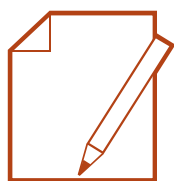
O líquido de lavagem deverá conter um eletrólito para evitar a peptização (passagem do precipitado ao estado de solução coloidal) do precipitado. Este eletrólito deve ser volátil na temperatura de secagem ou calcinação a que será submetido posteriormente o precipitado para não deixar resíduo. Para reduzir a solubilidade do precipitado, deve-se ter como eletrólito um íon comum e, se possível, o líquido de lavagem deve ser usado a quente.

Para uma lavagem mais eficiente recomenda-se que, de início, somente a água-mãe seja transferida para o funil de filtração. O precipitado que ainda está retido no frasco de precipitação é então lavado, sob agitação, com uma porção da solução de lavagem, decantado e o líquido sobrenadante transferido para o funil. Este procedimento é repetido algumas vezes e, por fim, transfere-se a totalidade do precipitado para o funil e continua-se a lavagem diretamente no filtro. A confirmação da remoção das impurezas é feita a partir de testes qualitativos com pequenos volumes do filtrado da solução de lavagem.

Secagem ou calcinação

Após a filtração e a lavagem, o precipitado deve ser levado até a composição constante antes da pesagem. Como foi exposto anteriormente o tratamento adequado de secagem ou calcinação depende da natureza do precipitado e do meio filtrante. Depende também da temperatura que o precipitado pode suportar. Geralmente, emprega-se a secagem quando a temperatura é inferior a 250 °C, já que esta é a temperatura máxima normalmente obtida nas estufas de secagem elétricas controladas por termostato. Ela é utilizada simplesmente para remoção da água de lavagem residual, nela o precipitado é pesado sob a forma obtida na precipitação. Já a calcinação é empregada entre 250 e 1200 °C usando um forno de mufla elétrico, equipado com pirômetro e controle de temperatura. Temperaturas mais elevadas são requeridas quando se deseja eliminar a solução residual de lavagem, ou ainda quando se requer uma transformação do precipitado para uma forma bem definida para utilização na pesagem.

Para a secagem, os precipitados devem ser colocados em papéis de filtro ou em cadinhos filtrantes de porcelana ou de vidro sinterizado. Para a calcinação, os precipitados devem ser colocados em papéis de filtro ou em cadinhos filtrantes de porcelana ou de vidro de sílica.



Atividade 1. Faça um resumo descrevendo e justificando a utilização dos principais aparelhos e das técnicas básicas de laboratório empregadas no cotidiano da química analítica quantitativa.

EXPERIMENTO 1

Calibração de aparelhos volumétricos

Aferição de uma pipeta

Como vimos anteriormente, a pipeta é uma vidraria volumétrica usada em experimentos que requeiram um instrumento para transferência de um volume conhecido de um líquido. Este volume, por sua vez, deve ser preciso e, portanto, uma pipeta deve ser aferida com, no máximo, um erro relativo de 1% entre as aferições. Nesse experimento faremos a aferição de uma pipeta de 25,00 mL que deve apresentar um desvio máximo aceitável de 0,02 mL.

Observação: O erro de uma análise é geralmente expresso em termos relativos, sendo calculado por meio da relação:

$$E_r = \frac{E}{X_v} \quad \text{Equação 1}$$

onde: $E = X_i - X_v$ (Erro absoluto); X_i = Valor medido; X_v = Valor Verdadeiro.

O erro relativo é adimensional e comumente expresso em partes por cem ($E_r \times 100$), ou partes por mil ($E_r \times 1000$).

O Desvio (também chamado de erro aparente) de uma medida, d_i , é definido pela diferença entre o seu valor medido, X_i , e a média, \bar{X} :

$$d_i = X_i - \bar{X} \quad \text{Equação 2}$$

e

$$\bar{X} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{i=N} X_i \quad \text{Equação 3}$$

onde: N é o número de medidas de uma série finita de uma mesma grandeza.

Objetivo do Experimento

Aferir uma pipeta volumétrica de 25,00 mL a partir da pesagem da quantidade de água que dela é escoada e determinar o erro relativo e aparente para comparação com os valores aceitáveis.

Materiais

Pipeta volumétrica de 25,00 mL

Cronômetro

Bico de Bunsen

Lixa d'água

Béquer de 100 mL

Termômetro

Pisseta

Balança analítica

Reagentes

Água destilada ou deionizada

Acetona ($\text{CH}_3(\text{CO})\text{CH}_3$) ou etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) P.A.

Procedimento Experimental

1. Inicialmente, observar o tempo de escoamento da pipeta. Para uma pipeta de 25,00 mL este tempo deve ser de aproximadamente 25 segundos. Se o escoamento for muito rápido, o diâmetro da abertura da ponta da pipeta deve ser diminuído convenientemente na chama de um bico de Bunsen. Caso o escoamento seja muito lento, faz-se necessário aumentar o diâmetro da abertura da ponta da pipeta lixando-se levemente a ponta da mesma com uma lixa d'água até que o tempo requerido seja obtido;

Observação: O tempo de escoamento para qualquer pipeta de transferência deve ser tal que o escoamento livre do líquido não ultrapasse um minuto e não seja inferior aos seguintes valores para os volumes específicos:

Tabela 1. Tempo mínimo de escoamento para pipetas volumétricas.

Capacidade (mL)	5	10	25	50	100	200
Tempo (s)	15	20	25	30	40	50

2. Paralelamente a medida do tempo de escoamento, deixar em repouso, no laboratório onde será feita a aferição, um béquer de 100 mL contendo água destilada ou deionizada para que entre em equilíbrio térmico com o ambiente;
3. Lavar e secar uma pipeta de 25,00 mL antes da aferição. Recomenda-se usar acetona ou etanol de alto grau de pureza para facilitar a secagem da vidraria;
4. Pesar um béquer de 100 mL, previamente limpo e seco, em uma balança analítica e anotar a massa obtida no caderno de laboratório;
5. Pipetar 25,00 mL de água destilada ou deionizada em equilíbrio térmico com o ambiente até um nível acima da marca de aferição e deixe escorrer o líquido até que o menisco fique exatamente na marca. Remover a gota que adere à ponta da pipeta encostando-a na superfície da água contida no béquer e retirando-a sem sacudir a pipeta;
6. Em seguida, transferir o líquido para o béquer de 100 mL, mantendo a ponta da pipeta em contato com a parede do frasco;
Observação: Mantenha a posição da pipeta por 15 segundos após cessar o fluxo. Este procedimento garante que não ficou líquido aderido à parte externa da ponta da pipeta e que a gota que fica na ponta tem sempre o mesmo tamanho. Para determinar o instante em que o fluxo cessa, observe o movimento da superfície da água logo abaixo da ponta da pipeta. O escoamento está completo quando o menisco fica ligeiramente acima da extremidade da ponta da pipeta.
7. Encaminhar o béquer novamente para a balança analítica é efetue uma segunda pesagem;
8. Calcular o volume de água escoada pela pipeta pela diferença das pesagens;
9. Repetir este procedimento mais duas vezes;
10. Com o auxílio de um termômetro, medir a temperatura da água usada na aferição e verificar o valor tabelado da sua densidade \bar{d} nesta temperatura, conforme a Tabela 2. Caso a temperatura obtida apresente valores fracionários, interpole os valores da densidade;
11. Conhecendo a massa de água escoada e a sua densidade na temperatura da aferição, calcular o volume de líquido escoado pela pipeta a partir da equação:

$$d = \frac{m}{V}$$

Equação 4

Observação: Para trabalhos que requeiram muita precisão, as pesagens devem ser corrigidas com respeito ao empuxo do ar.

Tabela 2. Densidade absoluta da água.

Temperatura (°C)	Densidade (g·cm ⁻³)
0	0,999841
1	0,999900
2	0,999941
3	0,999965
4	0,999973
5	0,999965
6	0,999941
7	0,999902
8	0,999849
9	0,999781
10	0,999700
11	0,999605
12	0,999498
13	0,999377
14	0,999244
15	0,999099
16	0,998943
17	0,998774
18	0,998595
19	0,998405
20	0,998203
21	0,997992
22	0,997770
23	0,997538
24	0,997296
25	0,997044
26	0,996783
27	0,996512
28	0,996232
29	0,995944

Fonte: Baccan 2001.

Atenção: lavar cuidadosamente toda a vidraria antes e após cada experimento com bastante água deionizada ou destilada.

Destino dos Resíduos

Após o experimento, descartar a água destilada diretamente na pia.

Atividade 2. A fim se determinar experimentalmente o volume de um certo frasco no laboratório, este é inicialmente pesado vazio, e depois é pesado novamente cheio com água destilada. A temperatura da água usada é medida e a densidade desta água é obtida consultando uma tabela adequada. Numa aula experimental, os seguintes dados foram obtidos por um estudante:



Peso do frasco cheio de água 50,0078g

Peso do frasco vazio 25,0324g

Temperatura da água 26,0 °C

Densidade da água a 26,0 °C 0,996783 g·mL⁻¹

Com estes dados, calcule corretamente o volume do frasco.

Atividade 3. Por que devemos observar o tempo de escoamento de uma pipeta? Quais conclusões podemos obter em cada situação e quais ações podemos tomar?

Atividade 4. Descreva detalhadamente todo o procedimento experimental necessário para a correta transferência de um volume fixo de líquido para um erlenmeyer usando uma pipeta.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

RIBEIRO, J. *Química Analítica I*, 1a Edição, Ed. Núcleo de Educação Aberta e a Distância, Vitória, 2010, 83p.

HARRIS, D. C. *Análise Química Quantitativa*, 6a edição, Ed. Livros Técnicos e Científicos Ltda., Rio de Janeiro: 2005, 876p.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. *Fundamentos de Química Analítica*, trad. da 8a edição, Ed. Cengage Learning: São Paulo, 2008, 999p.

MENDHAM, J.; DENNEY, R. C.; BARNES, J. D.; THOMAS, M. J. K. *Análise química quantitativa / Vogel*. 6a edição, Ed. LTC: Rio de Janeiro, 2002, 488p.

ALEXÉEV, V. *Análise Quantitativa*. 3a edição, Ed. Livraria Lopes da Silva: Porto, 1983, 574p.

BACCAN, N. ANDRADE, J. C., GODINHO, O. E. S., BARONE, J. S., *Química Analítica Quantitativa Elementar*, Campinas, 3a edição, Ed. Edgard Blücher Ltda., 2001, 308p.

Módulo II

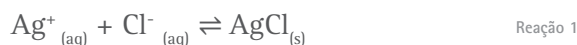


EXPERIMENTO 2

Análise gravimétrica

Determinação do teor de cloreto no sal de cozinha

Este método gravimétrico se baseia na precipitação dos íons cloreto presentes no sal de cozinha, usando nitrato de prata como agente precipitante a partir do seguinte equilíbrio de solubilidade, representado pela Reação 1:



O produto obtido é filtrado em um funil de vidro sinterizado (também chamado de cadinho filtrante de Gooch) com sucção para acelerar a filtração, seco a 110 °C em estufa e pesado. Em seguida calcula-se a concentração de cloreto na amostra a partir da massa de cloreto de prata obtida.

É importante destacar que o AgCl precipitado não apresenta grande tendência em ocluir sais e portanto a presença de substâncias estranhas não causa erros significativos na análise, principalmente quando a precipitação é efetuada adicionando-se a solução de prata à solução de cloreto. A causa de erros mais séria é a lavagem deficiente do precipitado.

Caso estejam presentes, os íons brometo, iodeto, tiocianato e sulfeto, eles interferem diretamente na análise. Esses íons formam precipitados insolúveis com o íon prata em meio de ácido nítrico. No entanto, a interferência com sulfeto pode ser contornada eliminando-o da solução por meio de uma fervura prévia da solução ácida. Outras fontes de interferência são os íons de mercúrio (I) e chumbo (II), que formam precipitados insolúveis com o íon cloreto. Como a precipitação é feita em meio ácido (HNO₃), certas espécies químicas, tais como NH₃ e CN⁻ não interferem, assim como alguns ânions de ácidos fracos como: acetato, carbonato, fosfato, arseniato e oxalato, que reagiriam com o íon prata em meio neutro. Íons que se hidrolisam facilmente como, por exemplo, Bi(III), Sb(III) e Sn(IV) e íons que formam complexos estáveis com o íon cloreto, por exemplo, o íon Hg(II), causam interferências

sérias e por isso devem ser removidos da solução antes de se efetuar a precipitação da prata.

A análise gravimétrica é uma técnica bem robusta e pode determinar outras formas oxidadas do elemento cloro, após uma redução prévia ao íon cloreto. Conseqüentemente, pode-se determinar gravimetricamente gás cloro (Cl_2), os íons hipoclorito (ClO^-), clorito (ClO_2^-), clorato (ClO_3^-) e perclorato (ClO_4^-), reduzindo-os antes ao íon cloreto na presença do íon nitrito (NO_2^-).

No entanto, neste Módulo será descrito apenas o procedimento experimental para determinação do teor de cloreto no sal de cozinha, que se segue no procedimento experimental descrito adiante.

Objetivo do Experimento

Determinar o teor de cloreto no sal de cozinha a partir da análise gravimétrica.

Materiais

Balança analítica	Chapa de aquecimento
Béqueres de 100 e 400 mL	Cadinho de Gooch
Bico de Bunsen	Sistema de filtração a vácuo
Pisseta	Policial
Balão volumétrico de 100,0 mL	Estufa
Pipeta volumétrica de 1,00 e 25,00 mL	Dessecador
Vidro de relógio	Papel laminado
Tubo de ensaio	Espátula

Reagentes

Água destilada ou deionizada

Sal de cozinha

Solução de ácido nítrico (HNO_3) 1:1 (v/v)

Solução de ácido nítrico (HNO_3) $0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Solução de nitrato de prata (AgNO_3) – 0,8 g de AgNO_3 em 20 mL de água

Solução de ácido clorídrico (HCl) $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Procedimento Experimental

1. Com o auxílio de uma balança analítica, medir a massa de 0,1 g de sal de cozinha (anotando até $\pm 0,1 \text{ mg}$) em um béquer de 100,0 mL;
2. Usando uma pisseta, dissolver a amostra de sal com um pouco de

água destilada e transferir essa solução para um balão volumétrico de 100,0 mL, completando-o até a marca de aferição;

3. Após completa homogeneização da solução contendo a amostra, pipetar uma alíquota de 25,00 mL transferindo-a para um béquer de 400 mL;

4. Diluir a solução contendo o analito até 200 mL e acidular essa solução com 1,00 mL de uma solução de HNO₃ 1:1 (a água destilada e o HNO₃ usados deverão ser testados com AgNO₃ para assegurar a ausência de cloreto);

Observação: O HNO₃ favorece a formação de um precipitado mais facilmente filtrável e evita precipitações de óxido, carbonato ou fosfato.

5. Adicionar lentamente, com agitação e a frio, na solução preparada no item 4, um ligeiro excesso do agente precipitante - solução de AgNO₃ (0,8 g de AgNO₃ em 20 mL de água);

Observação: Não se deve aquecer a solução antes dos íons Ag⁺ serem adicionados para não se perder o HCl por evaporação.

6. Recobrir exteriormente o béquer juntamente com o vidro de relógio com papel preto ou laminado para evitar a reação química de desproporcionamento do AgCl pela ação da luz, conforme representado pela Reação 2:



7. Aquecer a suspensão até quase a ebulição (T ≈ 100 °C), agitando-a durante um ou dois minutos para ajudar a coagulação do precipitado;

8. Retirar o béquer do fogo e deixar o precipitado depositar por alguns minutos;

9. Adicionar de três a cinco gotas de solução de AgNO₃ no líquido sobrenadante para testar se ocorreu uma completa precipitação do cloreto;

10. Caso o teste seja negativo (ausência de íons cloreto no sobrenadante), deixar conforme realizado no item 6, o béquer no escuro em repouso por 1 ou 2 horas;

11. Após a completa precipitação do AgCl, filtrar esse precipitado por decantação;

12. Em seguida, lavar a frio o precipitado decantado por duas ou três vezes com pequenas porções de HNO₃ 0,01 mol·L⁻¹;

Observação: O HNO_3 $0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ é usado para retirar o excesso de íons Ag^+ que ficam adsorvidos no precipitado e também para evitar a peptização do AgCl , que ocorre se este sal for lavado com água pura. O HNO_3 é facilmente eliminado durante a secagem do precipitado.

13. Com um auxílio de um cadinho de Gooch “aferido” e de um sistema de filtração a vácuo filtrar o precipitado que foi anteriormente lavado;

14. Para garantir uma completa transferência, remova as últimas partículas de AgCl com o auxílio de um “policial” e lave o precipitado retido no cadinho Gooch com HNO_3 $0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (adicionado em pequenas porções) até a água de lavagem, coletada em um tubo de ensaio, não apresente turbidez quando for adicionado uma gota de HCl $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, em seguida, lavar o precipitado com 1 ou 2 porções de água para remover a maior parte de HNO_3 ;

15. Colocar o cadinho de Gooch contendo o precipitado em uma estufa pré-aquecida a $110 \text{ }^\circ\text{C}$ e deixar o sistema secar por 1 hora nessa mesma temperatura;

16. Retirar o cadinho da estufa e deixar resfriar em um dessecador por 1 hora;

17. Após resfriamento, medir a massa do cadinho de Gooch em uma balança analítica e calcular a porcentagem de íons cloretos na amostra a partir da equação:

$$[\text{Cl}^{-1}] (\text{g} \cdot \text{L}^{-1}) = \frac{m_{\text{AgCl}} \times 1000 \times 35,45}{25,00 \times 143,32} \quad \text{Equação 5}$$

onde: $35,45 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ é a massa de um mol de átomos do elemento químico cloro e $143,32 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ é a massa molar do AgCl .

Atenção: lavar cuidadosamente toda a vidraria antes e após cada experimento com bastante água deionizada ou destilada.

Destino dos resíduos

Após o experimento, descartar as soluções contendo ácido nítrico e nitrato de prata nos respectivos frascos coletores de resíduos que se encontram no laboratório.

Atividade 5. O que é a peptização e como ela pode ser evitada durante a determinação gravimétrica de cloretos?



REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

RIBEIRO, J. *Química Analítica I*, 1a Edição, Ed. Núcleo de Educação Aberta e a Distância, Vitória, 2010, 83p.

HARRIS, D. C. *Análise Química Quantitativa*, 6a edição, Ed. Livros Técnicos e Científicos Ltda., Rio de Janeiro: 2005, 876p.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. *Fundamentos de Química Analítica*, trad. da 8a edição, Ed. Cengage Learning: São Paulo, 2008, 999p.

MENDHAM, J.; DENNEY, R. C.; BARNES, J. D.; THOMAS, M. J. K. *Análise química quantitativa / Vogel*. 6a edição, Ed. LTC: Rio de Janeiro, 2002, 488p.

ALEXÉEV, V. *Análise Quantitativa*. 3a edição, Ed. Livraria Lopes da Silva: Porto, 1983, 574p.

BACCAN, N. ANDRADE, J. C., GODINHO, O. E. S., BARONE, J. S., *Química Analítica Quantitativa Elementar*, Campinas, 3a edição, Ed. Edgard Blücher Ltda., 2001, 308p.

Módulo III



EXPERIMENTO 3

Volumetria de titulação ácido-base

Preparo e padronização de uma solução de NaOH

Como vimos no livro texto de Química Analítica 2, o hidróxido de sódio (NaOH) não é um padrão primário pois contém certa quantidade indeterminada de água e de Na_2CO_3 adsorvida no seu sólido. Portanto, quando preparamos uma solução desse composto, na verdade estimamos uma concentração próxima daquela desejada baseada em um cálculo teórico onde consideramos que toda a massa pesada está na forma de NaOH.

Para determinar a concentração real desta solução, é necessário realizar a titulação da mesma contra um padrão primário. Esse procedimento é bastante empregado na Química Analítica Quantitativa e é denominado padronização de uma solução.

Para padronizar uma solução de NaOH emprega-se, normalmente, uma amostra de ftalato ácido de potássio (também conhecido como biftalato de potássio, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})(\text{COOK})$) como padrão primário. Tal composto deve ser seco em estufa por 1-2 horas a $110\text{ }^\circ\text{C}$ antes de ser empregado.

Objetivo do Experimento

Preparar e padronizar uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) $0,1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Materiais

Balança analítica	Pipeta volumétrica de 25,00 mL
Chapa de aquecimento	Erlenmeyer de 250 mL
Balão volumétrico de 250,0 mL	Bureta de 50,00 mL
Pisseta	Estufa
Frasco plástico de 250 mL	Béquer de 100 mL
Papel de seda	Espátula

Reagentes

Água destilada ou deionizada

Hidróxido de sódio P.A. (NaOH)

Biftalato de potássio P.A. ($C_6H_4(COOH)(COOK)$)

Solução indicadora de fenolftaleína

Procedimento Experimental

1. Com o auxílio de uma balança analítica, medir a massa de aproximadamente 1,0 g de NaOH (anotando até $\pm 0,1$ mg) em um béquer de 100 mL;
2. Dissolver o NaOH usando uma pequena quantidade de água destilada previamente fervida e resfriada;

Observação: A água usada nas diluições contém geralmente certa quantidade de CO_2 dissolvido, que pode ser removido ao se realizar a sua fervura por alguns minutos. Após o aquecimento é conveniente resfriar a água até a temperatura ambiente antes do seu uso.

3. Transferir a solução para um balão volumétrico de 250,0 mL e completar com água destilada até a marca de aferição;
 4. Após a completa homogeneização da solução por agitação no balão volumétrico, armazene-a em um frasco plástico de volume adequado;
- Observação: As soluções fortemente alcalinas formadas por hidróxidos de metais alcalinos, não podem ser estocadas em frascos de vidro, pois atacam os silicatos lentamente.*

5. Em seguida, medir a massa de três amostras de 0,6 a 0,7 g (anotando até $\pm 0,1$ mg) de biftalato de potássio usando um papel de seda;
6. Transferir as amostras de biftalato de potássio para erlenmeyers de 250 mL e adicionar 25 mL de água destilada em cada recipiente;
7. Agitar cada erlenmeyer com cuidado até a completa dissolução do sal e adicionar duas gotas do indicador ácido/base fenolftaleína em cada recipiente. Homogeneizar as soluções novamente;
8. Obedecendo as normas descritas anteriormente para o manuseio de uma bureta, preencher uma bureta de 50,00 mL com a solução de NaOH a ser padronizada;
9. Proceder, lentamente e com agitação, a titulação com solução de NaOH até o aparecimento de uma leve coloração rosada que permaneça por cerca de 30 segundos indicando o ponto final da titulação;
10. Partindo do princípio de equivalência química e do volume médio de NaOH necessário para titular o padrão primário, calcular a concentração real da solução de NaOH, em $mol \cdot L^{-1}$.

Determinação do teor de ácido acético no vinagre

O ácido acético (CH_3COOH) é um ácido carboxílico fraco ($K_a = 1,8 \times 10^{-5}$) amplamente usado na indústria química na forma de ácido acético glacial 99,8% (m/m) ou em soluções de diferentes concentrações. Particularmente na indústria alimentícia, o ácido acético é consumido na forma de vinagre, ou seja, uma solução diluída do ácido acético glacial com concentração que varia entre 3,5 e 8% (m/v).

Observação: Apesar de ser o constituinte ácido principal, o ácido acético não é o único ácido presente no vinagre.

Objetivo do Experimento

Determinar o teor de ácido acético (CH_3COOH) em uma amostra comercial de vinagre usando a volumetria de titulação ácido/base.

Materiais

Pipeta volumétrica de 10,00 e 25,00 mL	Pisseta
Balão volumétrico de 100,0 mL	Bureta de 50,00 mL
Erlenmeyer de 250 mL	

Reagentes

Água destilada ou deionizada

Vinagre comercial

Solução indicadora de fenolftaleína

Solução padronizada de hidróxido de sódio (NaOH) $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Procedimento Experimental

1. Com o auxílio de uma pipeta volumétrica, pipetar 10,00 mL de vinagre e transferir para um balão volumétrico de 100,0 mL;
2. Diluir o vinagre usando água destilada e completar o balão volumétrico até a marca de aferição;
3. Após a completa homogeneização da solução por agitação no balão volumétrico, retirar três alíquotas de 25,00 mL usando uma pipeta volumétrica e transferir para três erlenmeyers distintos de 250 mL;
4. Em seguida, adicionar aproximadamente 40 mL de água destilada e de 3 a 5 gotas de solução indicadora de fenolftaleína em cada erlenmeyer. Homogeneizar cada solução individualmente;

5. Obedecendo as normas descritas anteriormente para o manuseio de uma bureta, preencher uma bureta de 50,00 mL com a solução padronizada de NaOH 0,1 mol·L⁻¹;

6. Proceder, lentamente e com agitação, a titulação com solução de NaOH até o aparecimento de uma leve coloração rosada que permaneça por cerca de 30 segundos indicando o ponto final da titulação;

Observação: Os vinagres são geralmente coloridos, mas após as diluições a cor não é suficientemente intensa para prejudicar a visualização do ponto final da titulação.

7. Partindo do princípio de equivalência química e do volume médio de NaOH necessário para titular a amostra de vinagre, calcule a concentração do ácido acético no vinagre expressando o resultado em mol·L⁻¹ e também em g·mol·L⁻¹.

Observação: Os outros ácidos presentes em menor quantidade no vinagre são simultaneamente titulados com o ácido acético e a acidez total é expressa em termo do ácido acético.

Preparo e padronização de uma solução de HCl

Assim como o hidróxido de sódio, o ácido clorídrico (HCl) não é um padrão primário, portanto, ele também precisa ser padronizado para se determinar a concentração real de HCl em solução.

Para preparar uma solução de HCl, inicialmente, recorreremos as informações contidas no rótulo do reagente P.A. (*pro analyse*). Nela encontraremos que o cloridreto (HCl gasoso) apresenta uma massa molar de 36,5 g·mol⁻¹, já uma solução saturada deste gás fornece uma solução a 35,6% m/m de HCl, com uma densidade $d = 1,18 \text{ g}\cdot\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Utilizando as equações:

$$\text{Porcentagem de massa} = \frac{m_{\text{solute}}}{m_{\text{solução}}} \times 100 \quad \text{Equação 6}$$

e

$$\text{Título } (\tau) = \frac{m_{\text{solute}}}{m_{\text{solução}}} \quad \text{Equação 7}$$

comparando as equações 6 e 7, temos que:

$$\text{Porcentagem em massa} = \tau \times 100 \quad \text{Equação 8}$$

O Título (τ) de uma solução se relaciona com a concentração em $\text{g}\cdot\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ a partir da seguinte equação:

$$\text{Concentração (g}\cdot\text{L}^{-1}) = \tau \times d(\text{g}\cdot\text{L}^{-1}) \text{ ou } \tau \times d(\text{g}\cdot\text{L}^{-1}) \times 1000 \quad \text{Equação 9}$$

Que pode ser rearranjada em termos de concentração molar ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) para:

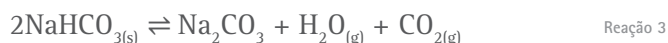
$$\text{Concentração (mol}\cdot\text{L}^{-1}) = \frac{\tau \times d(\text{g}\cdot\text{L}^{-1}) \times 1000}{\text{MM}} \quad \text{Equação 10}$$

Portanto, temos que a solução saturada de HCl (reagente P.A.) apresenta uma concentração molar dada por:

$$\text{Concentração (mol}\cdot\text{L}^{-1}) = \frac{0,356 \times 1,18 \times 1000}{36,5} \cong 12 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

A partir dessa concentração, podemos determinar o volume necessário para preparar 250,0 mL de uma solução de concentração igual a HCl $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

A padronização da solução de HCl é feita com carbonato de sódio (Na_2CO_3) que é um padrão primário. Este padrão deve ser previamente aquecido entre 270 e 300 °C por 1 hora para eliminar umidade e transformar todo bicarbonato existente em carbonato segundo a reação 3:



O sal anidro, após ser tratado deve ser mantido em um dessecador para evitar que ele absorva novamente água e passe para a forma de monohidrato ($\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$).

Objetivo do Experimento

Preparar e padronizar uma solução de ácido clorídrico (HCl) $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Materiais

Balança analítica	Pipeta graduada de 25,00 mL
Chapa de aquecimento	Erlenmeyer de 250 mL
Balão volumétrico de 250,0 mL	Bureta de 50,00 mL
Pisseta	Espátula
Pipeta volumétrica de 25,00 mL	Frasco de vidro de 250 mL

Reagentes

Água destilada ou deionizada - Solução indicadora de fenolftaleína

Ácido clorídrico P.A. (HCl) - Solução indicadora de verde de bromocresol

Carbonato de sódio P.A. (Na_2CO_3)

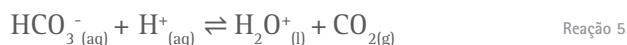
Procedimento Experimental

1. Com o auxílio de uma pipeta graduada de 25,00 mL, pipetar aproximadamente 10,5 mL de HCl e transferir para um balão volumétrico de 250,0 mL;
2. Dissolver o HCl concentrado usando água destilada e completar o balão volumétrico, com água destilada, até a marca de aferição;
3. Após a completa homogeneização da solução por agitação no balão volumétrico, armazená-la em um frasco de vidro de volume adequado;
4. Em seguida, medir a massa de três amostras de 1,00 a 1,25 g (anotando até $\pm 0,1$ mg) do sal de carbonato de sódio termicamente tratado usando um papel de seda;
5. Transferir as amostras de carbonato de sódio para erlenmeyers de 250 mL e adicione 25 mL de água destilada em cada recipiente;
6. Agitar cada erlenmeyer com cuidado até a completa dissolução do sal e adicionar duas gotas do indicador ácido/base fenolftaleína em cada recipiente. Homogeneizar as soluções novamente;
7. Obedecendo as normas descritas anteriormente para o manuseio de uma bureta, preencher uma bureta de 50,00 mL com a solução de HCl a ser padronizada;
8. Proceder, lentamente e com agitação, a titulação com solução de HCl até o aparecimento de uma leve coloração rosada.

Observação: Neste ponto a reação que ocorre é:



a qual, se completa, porém, um pequeno excesso de ácido ainda estará presente no meio (se a solução ficar incolor, um excesso muito grande de ácido foi adicionado, suficiente para ultrapassar o primeiro ponto de equivalência). Desta quantidade de ácido livre, uma parte “vira” o indicador e a outra transforma-se em CO_2 , por meio da reação colateral:



No primeiro ponto de equivalência a concentração hidrogeniônica não é suficiente para transformar CO_3^{2-} diretamente em CO_2 , por isso, temos

uma etapa de reação intermediária, idêntica a que ocorre na reação 4:

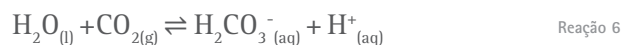


Por esta razão as perdas por transformação do CO_3^{2-} em CO_2 são mínimas nesse ponto da titulação.

9. Após “viragem” da fenolftaleína, adicionar 2 ou 3 gotas de uma solução indicadora de verde de bromocresol e continuar a titulação até que a coloração do indicador começar a mudar de azul para verde; *Observação: Neste ponto a solução contém traços de HCO_3^- e uma grande quantidade de CO_2 dissolvida na água.*

10. Para remover o CO_2 aquecer a solução até quase à ebulição (temperatura ≈ 100 °C) por 1 ou 2 minutos;

Observação: O seguinte equilíbrio químico será deslocado:



Com o aquecimento a cor do indicador volta para azul (devido ao deslocamento do equilíbrio) e o pH se eleva novamente.

11. Depois de aquecida, esfriar a solução até a temperatura ambiente, usando água corrente, e finalizar a titulação até que o novo indicador “vire” para verde novamente;

Observação: Atenção! Para completar a titulação serão necessárias somente algumas gotas da solução de HCl. Neste ponto atingiu-se o segundo ponto de equivalência do sistema Na_2CO_3 . Se após o aquecimento a coloração do indicador não voltar para azul, provavelmente um excesso de ácido foi adicionado. Neste caso é preciso repetir todo o procedimento experimental para uma nova amostra de padrão primário.

12. Partindo do princípio de equivalência química e do volume médio de HCl necessário para titular o padrão primário, calcular a concentração real da solução de HCl, em $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Determinação do teor de hidróxido de magnésio no leite de magnésia

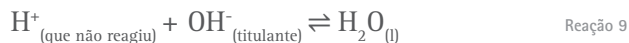
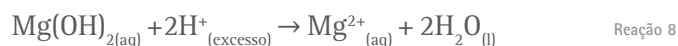
Leite de magnésia é o nome popular para a mistura homogênea de hidróxido de magnésio ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) e água. Essa mistura apresenta uma ação laxante devido sua reação com o ácido clorídrico presente no suco gástrico, de acordo com a seguinte reação:



O cloreto de magnésio (MgCl_2) formado é deliquescente, ou seja, absorve muita umidade, chegando até mesmo a se dissolver na água absorvida do meio. Desse modo, lubrifica o intestino, neutralizando a prisão de ventre.

A especificação média para o leite de magnésia estabelece um mínimo de 7% (m/v) de hidróxido de magnésio em sua composição. Porém, antes de tomar uma quantidade representativa da solução de leite de magnésia para análise, é necessário agitar bem o frasco, já que ele é constituído de uma suspensão de hidróxido de magnésio em água. Para uma análise com precisão é preciso medir tanto o magnésio em suspensão quanto o magnésio dissolvido.

No entanto, a titulação direta de uma alíquota de leite de magnésia é dificultada pelo fato de a mesma formar uma suspensão branca opaca. Isso porque as partículas de hidróxido de magnésio em suspensão podem causar erros ao aderirem às paredes do erlenmeyer, ficando fora do contato com o ácido clorídrico titulante. A percepção de uma mudança precisa da cor do indicador no ponto final da titulação também pode ser prejudicada. Por isso, um procedimento alternativo para contornar esses problemas consiste em efetuar uma titulação de retorno ou retrotitulação da amostra. Esse procedimento consiste em adicionar um excesso conhecido de uma solução padrão de ácido clorídrico para dissolver e neutralizar todas as partículas suspensas, resultando em uma solução clara. Em seguida, o ácido em excesso é titulado com uma solução padrão de hidróxido de sódio segundo as reações:



Objetivo do Experimento

Determinar o teor de hidróxido de magnésio (Mg(OH)_2) em uma amostra comercial de leite de magnésia usando a volumetria de titulação ácido/base.

Materiais

Balança analítica	Pipeta volumétrica de 50,00 mL
Béquer de 50 mL	Pisseta
Erlenmeyer de 250 mL	Bureta de 50,00 mL
Espátula	

Reagentes

Água destilada ou deionizada

Leite de magnésia Phillips

Solução indicadora de vermelho de metila

Solução padronizada de ácido clorídrico (HCl) $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Solução padronizada de hidróxido de sódio (NaOH) $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Procedimento Experimental

1. Com o auxílio de balança analítica, medir a massa de 5,0 a 6,0 g (anotando até $\pm 0,1 \text{ mg}$) de leite de magnésia em três béqueres distintos de 50 mL;

2. Transferir cada amostra para erlenmeyer de 250 mL, usando pequenos jatos de água destilada de uma pisseta para garantir uma transferência quantitativa;

3. Com o auxílio de uma pipeta volumétrica de 50,00 mL ou de uma bureta de 50,00 mL, adicionar exatamente 50 mL da solução padronizada de ácido clorídrico $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ em cada um dos três erlenmeyer. Agitar para assegurar uma reação e uma dissolução completa;

Observação: Se a solução ficar turva ou restar algum precipitado, isto indica que não foi colocada uma quantidade suficiente do ácido clorídrico. Conseqüentemente, deverá ser adicionada uma quantidade extra, conhecida, do HCl.

4. Em seguida, adicionar de 3 a 5 gotas de solução indicadora de vermelho de metila em cada erlenmeyer. Homogeneizar cada solução individualmente;

5. Obedecendo as normas descritas anteriormente para o manuseio de uma bureta, preencher uma bureta de 50,00 mL com a solução padronizada de NaOH $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$;

6. Proceder, lentamente e com agitação, a titulação do excesso de ácido clorídrico com solução padronizada de NaOH $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ até o aparecimento de uma coloração amarela;

7. Partindo do princípio de equivalência química e do volume médio de NaOH necessário para titular o excesso de HCl na amostra, calcular a concentração do hidróxido de magnésio no leite de magnésia expressando o resultado em % (m/m), utilizando as equações abaixo:

$$n_{\text{Mg(OH)}_2} = \frac{[n_{\text{HCl}} - n_{\text{NaOH}}]}{2} \quad \text{Equação 11}$$

$$\% \text{Mg(OH)}_2 = \frac{n_{\text{Mg(OH)}_2} \times 58,34 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}}{m_{\text{amostra}} \text{ (g)}} \quad \text{Equação 12}$$

Atenção: lavar cuidadosamente toda a vidraria antes e após cada experimento com bastante água deionizada ou destilada.

Destino dos Resíduos

Após o experimento, descartar as soluções provenientes das titulações ácido/base diretamente na pia, uma vez que o produto resultante é apenas um sal. Os reagentes ácidos e básicos remanescentes devem ser armazenados corretamente para serem reaproveitados novamente.

Atividade 6. Quais as diferenças entre uma titulação convencional e uma titulação de retorno? Descreva cada técnica, citando pelo menos um exemplo prático para cada uma delas.



REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

RIBEIRO, J. *Química Analítica I*, 1a Edição, Ed. Núcleo de Educação Aberta e a Distância, Vitória, 2010, 83p.

HARRIS, D. C. *Análise Química Quantitativa*, 6a edição, Ed. Livros Técnicos e Científicos Ltda., Rio de Janeiro: 2005, 876p.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. *Fundamentos de Química Analítica*, trad. da 8a edição, Ed. Cengage Learning: São Paulo, 2008, 999p.

MENDHAM, J.; DENNEY, R. C.; BARNES, J. D.; THOMAS, M. J. K. *Análise química quantitativa / Vogel*. 6a edição, Ed. LTC: Rio de Janeiro, 2002, 488p.

ALEXÉEV, V. *Análise Quantitativa*. 3a edição, Ed. Livraria Lopes da Silva: Porto, 1983, 574p.

BACCAN, N. ANDRADE, J. C., GODINHO, O. E. S., BARONE, J. S., *Química Analítica Quantitativa Elementar*, Campinas, 3a edição, Ed. Edgard Blücher Ltda., 2001, 308p.

Módulo IV



EXPERIMENTO 4

Volumetria de precipitação (Método de Mohr)

Preparo e padronização de uma solução de AgNO_3

Neste experimento vamos utilizar o procedimento denominado Método de Mohr para determinar a concentração de íons cloretos presentes em uma amostra nativa. Essa determinação é feita por titulação de uma solução neutra utilizando com agente de titulação uma solução de nitrato de prata (AgNO_3) previamente padronizada. O ponto final da titulação é obtido adicionando uma pequena quantidade de solução indicadora de cromato de potássio (K_2CrO_4).

A teoria relacionada com a Volumetria de Precipitação foi discutida no Módulo 5 do livro texto de Química Analítica 2. Contudo, devemos salientar aqui que esse é um procedimento que envolve uma precipitação de dois sais poucos solúveis que são formados, ou seja, cromato de prata, Ag_2CrO_4 , ($K_{ps} = 1,7 \times 10^{-12}$) e o cloreto de prata, AgCl , ($K_{ps} = 1,5 \times 10^{-10}$). Inicialmente temos a precipitação dos íons cloretos pela formação do AgCl , posteriormente, quando o K_{ps} do AgCl é alcançado a concentração de íons Cl^- é tão pequena, que começa a precipitar os íons CrO_4^{2-} na forma de Ag_2CrO_4 que apresenta uma coloração vermelha, assim é possível determinar o ponto final da titulação. Podemos determinar a concentração molar de íons prata, pela equação:

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_{ps\text{AgCl}}}{[\text{Cl}^-]} = \sqrt{\frac{K_{ps}}{\text{CrO}_4^{2-}}}$$

Equação 13

Objetivo do Experimento

Preparar e padronizar uma solução de AgNO_3 .

Materiais

Balança analítica

Pesa-filtro

Balão volumétrico de 50,0 mL e 500,0 mL

Erlenmeyer de 250 mL

Béquer de 100 mL	Bureta de 50,00 mL
Pipeta volumétrica de 1,00 e 25,00 mL	Pisseta
Estufa	Dessecador
Mufla	

Reagentes

Água destilada ou deionizada	Cloreto de Sódio P.A. (NaCl)
Nitrato de Prata P.A. (AgNO ₃)	Cromato de potássio P.A (K ₂ CrO ₄) 5% (m/V)

Procedimento Experimental

1. Com o auxílio de uma pesa-filtro medir a massa de exatamente 8,4936 g do AgNO₃ de grau analítico previamente seco a 120 °C em estufa durante um período de 2 horas (o AgNO₃ deve ser resfriado em frasco coberto em um dessecador);
2. Transferir o sal para um balão volumétrico de 500,0 mL por meio de pequenas diluições, após total transferência do sal, completar o volume até a marca do balão volumétrico e acertar o menisco (nesse momento você terá uma solução não padronizada de AgNO₃ aproximadamente 0,1 mol·L⁻¹);
3. O NaCl grau P.A. pode ser usado como padrão primário pois apresenta um grau de pureza de 99,9 a 100 %, contudo, ele é ligeiramente higroscópico, ou seja, absorve água, desta forma, deve-se secar o NaCl em uma mufla durante 1-2 horas numa temperatura entre 500-600 °C, e, posteriormente, resfriá-lo até a temperatura ambiente dentro de um dessecador;
4. Medir a massa exata de 2,9216 g de NaCl, previamente secado, em uma pesa-filtro e transferi-lo para um balão volumétrico de 500,0 mL dissolvendo-o em uma pequena quantidade de água deionizada (ou destilada). Em seguida, completar o balão volumétrico com a água até a marca de aferição, acertando o menisco (nesse momento você terá uma solução padrão de NaCl 0,1 mol·L⁻¹);
5. O próximo passo é o preparo da solução do indicador pela dissolução exata da massa de 2,5000 g de cromato de potássio em 50 mL de água deionizada (utilizar um balão volumétrico de 50,0 mL para o preparo dessa solução);
6. Transferir o volume de 25,00 mL da solução de NaCl usando uma pipeta volumétrica para um erlenmeyer de 250 mL. Adicionar a esta solução 1,00 mL de solução do indicador preparada no item anterior.
7. Preencher a bureta de 50,00 mL com uma solução, recém preparada,

de nitrato de prata de concentração molar aproximadamente igual a $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e verificar se não houve formação de bolhas na bureta (isso geralmente ocorre entre a torneira e a ponta da bureta);

8. Comece a titulação adicionando lentamente (1,00 mL de cada vez) e sob agitação, a solução de nitrato de prata no erlenmeyer que contém a solução de NaCl e o indicador.

Observação: A precipitação da maior parte dos íons cloretos é verificada no momento em que ocorre a formação de uma coloração vermelha pela adição da solução de AgNO_3 e essa coloração desaparece com lentidão;

9. Nesse momento continuar a adição da solução de AgNO_3 , gota a gota, até ocorrer variação nítida de cor da solução, a qual deve persistir mesmo com uma vigorosa agitação do sistema;

10. Repetir mais duas vezes o procedimento dos itens 6 a 9 e calcular a média aritmética do volume obtido durante a titulação (os valores não devem divergir em mais do que $\pm 0,10 \text{ mL}$) e a partir desse volume calcular a concentração em, $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, da solução de AgNO_3 ;

Observação: O aparecimento de coloração castanho-avermelhado forte sugere que o ponto final foi ultrapassado, neste caso o melhor a fazer é adicionar um pouco mais de solução de NaCl e titular novamente.

Determinação da composição de uma mistura de sais de mesmo ânion

Objetivo do Experimento

Determinar a composição de uma mistura de sais empregando o Método de Mohr

Materiais

Balança analítica	Bureta de 50,00 mL
Béquer de 100 mL	Erlenmeyer de 250 mL
Pipeta volumétrica de 1,00 e 25,00 mL	Pisseta
Balão volumétrico de 250,0 mL	Espátula

Reagentes

Água destilada ou deionizada	Cloreto de Sódio P.A. (NaCl)
Nitrato de Prata P.A. (AgNO_3)	Cloreto de Potássio P.A. (KCl)
Cromato de potássio P.A (K_2CrO_4) 5% (m/V)	

Procedimento Experimental

1. O método de Mohr pode ser usado para determinar a mistura de sais com o mesmo ânion. Solicitar ao professor uma pequena quantidade, de uma amostra desconhecida, de uma mistura contendo cloreto de potássio e cloreto de sódio. Em seguida, medir uma massa aproximada de 1,5 g (anotando até $\pm 0,1$ mg) da amostra desconhecida que foi fornecida;
2. Diluir a amostra desconhecida com água deionizada (ou destilada) em um balão volumétrico de 250,0 mL até a marca de aferição, ou seja, acertar o menisco;
3. Transferir utilizando uma pipeta volumétrica, uma alíquota de 25,00 mL da solução do item anterior para uma erlenmeyer de 250 mL, adicionar 1,00 mL da solução indicador;

Observação: essa solução foi preparada no procedimento experimental anterior, item 5.

4. Efetuar a titulação empregando a solução padrão de AgNO_3 $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ como no procedimento experimental anterior (itens 6 a 10);
5. Determinar a massa de AgNO_3 usada na titulação e as massas de cada um dos sais presentes na amostra. Para isso, iremos partir das seguintes equações:

$$\begin{aligned}n_{\text{KCl}} &= n_{\text{NaCl}} = n_{\text{AgNO}_3} \\ \frac{m_{\text{KCl}}}{\text{MM}_{\text{KCl}}} + \frac{m_{\text{NaCl}}}{\text{MM}_{\text{NaCl}}} &= \frac{m_{\text{AgNO}_3}}{\text{MM}_{\text{AgNO}_3}} \\ \left(\frac{m_{\text{KCl}}}{\text{MM}_{\text{KCl}}} + \frac{m_{\text{NaCl}}}{\text{MM}_{\text{NaCl}}} \right) \text{MM}_{\text{AgNO}_3} &= m_{\text{AgNO}_3} \\ \left(\frac{m_{\text{KCl}}}{74,551} + \frac{m_{\text{NaCl}}}{58,443} \right) 169,873 &= m_{\text{AgNO}_3} \\ \left(\frac{169,873 \times m_{\text{KCl}}}{74,551} + \frac{169,873 \times m_{\text{NaCl}}}{58,443} \right) &= m_{\text{AgNO}_3}\end{aligned}$$

$$2,279 \times m_{\text{KCl}} + 2,907 \times m_{\text{NaCl}} = m_{\text{AgNO}_3} \quad \text{Equação 14}$$

e

$$m_{\text{KCl}} + m_{\text{NaCl}} = m_{\text{mistura}} \quad \text{Equação 15}$$

onde as massas de AgNO_3 e da mistura são conhecidas.

A partir da resolução do sistema de equações formado pelas equações 14 e 15 será possível determinar as massas de KCl e NaCl presentes na amostra e, com isso, determinar a composição percentual de cada sal presente na amostra.

Atenção: lavar cuidadosamente toda a vidraria antes e após cada experimento com bastante água deionizada ou destilada.

Destino dos Resíduos

Após o experimento, descartar as soluções contendo cromato de potássio e nitrato de prata nos respectivos frascos coletores de resíduos. Os reagentes remanescentes devem ser armazenados corretamente para serem reaproveitados.

Atividade 7. Por que devemos neutralizar a solução que será titulada quando usamos o método Mohr para determinar a concentração de íons cloretos? Quais os reagentes que poderiam ser usados para neutralizar uma solução: a) ácida? e b) básica?



REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

RIBEIRO, J. *Química Analítica I*, 1a Edição, Ed. Núcleo de Educação Aberta e a Distância, Vitória, 2010, 83p.

HARRIS, D. C. *Análise Química Quantitativa*, 6a edição, Ed. Livros Técnicos e Científicos Ltda., Rio de Janeiro: 2005, 876p.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. *Fundamentos de Química Analítica*, trad. da 8a edição, Ed. Cengage Learning: São Paulo, 2008, 999p.

BACCAN, N. ANDRADE, J. C., GODINHO, O. E. S., BARONE, J. S., *Química Analítica Quantitativa Elementar*, Campinas, 2a edição, Ed. Edgard Blücher Ltda., 1985, 259p.

JEFFERY, G.H, BASSET, J, MENDHAM, J., DENNEY, R. C., VOGEL: *Química Analítica Quantitativa*, 5a edição, Ed. Livros Técnicos e Científicos Ltda., Rio de Janeiro, RJ, 1992, 712p.

Módulo V



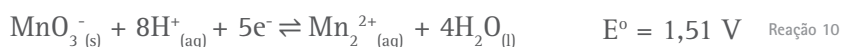
EXPERIMENTO 5

Volumetria de oxirredução

Preparo e padronização de uma solução de KMnO_4

O permanganato de potássio é um agente oxidante muito forte e tem sido utilizado em várias determinações volumétricas há anos, dentre elas, podemos citar a determinação de ferro(II) em minério de ferro.

O íon permanganato em solução ácida se reduz formando o íon manganês(II), essa reação pode ser representada pela seguinte reação química:



A análise volumétrica usando o íon permanganato, geralmente, é feita sem auxílio de indicador, pois a solução adquire uma coloração ligeiramente “rósea”, que indica o ponto final da titulação.

Observação: Essa cor pode parecer “violeta clara” para alguns analistas.

Contudo, uma desvantagem deste tipo de reagente é que o permanganato de potássio não é um padrão primário, portanto, não pode simplesmente ter a sua massa ser medida para preparar uma solução padrão. Frequentemente, o KMnO_4 está contaminado com pequenas impurezas de MnO_2 e esse composto pode catalisar a reação de redução do íon MnO_4^- com alguma substância redutora presente na água de preparação da solução, como, por exemplo, traços de matéria orgânica. Além disso, ele também pode catalisar a reação de auto-decomposição da solução de permanganato de potássio através da seguinte reação:



Objetivo do Experimento

Preparar e padronizar uma solução de KMnO_4 .

Materiais

Balança analítica

Balão volumétrico de 500,0 mL

Vidro relógio

Erlenmeyer de 250 mL

Espátula

Bureta de 50,00 mL

Béquer de 1000 mL

Pisseta

Chapa de aquecimento

Estufa

Funil de placa porosa ou filtro com lã de vidro

Dessecador

Frasco de vidro âmbar escuro de 500 mL

Proveta de 100,0 mL

Pesa-filtro

Pipeta de 25,00 mL

Reagentes

Água destilada ou deionizada

Permanganato de Potássio P.A. (KMnO_4)

Ácido sulfúrico P.A. (H_2SO_4)

Oxalato de sódio P.A. ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$)

Procedimento Experimental

1. Com o auxílio de um vidro relógio medir a massa aproximada de 1,6 g (anotando até $\pm 0,1$ mg) do sal de KMnO_4 de grau analítico fazendo a sua transferência para um béquer de 1000 mL, em seguida, fazer uma diluição com 500,0 mL de água destilada ou deionizada;
2. Colocar o béquer em uma chapa de aquecimento para o aquecimento da solução. Aquecer a solução até a fervura e deixar fervendo entre 20 e 30 minutos;

Observação: tampar o béquer com o auxílio de um vidro relógio.

3. Após o tempo de fervura do item anterior, deixar a solução resfriar até temperatura ambiente. Em seguida, fazer a filtração da solução usando um funil de placa porosa ou funil com lã de vidro purificada (pode ser usado também um cadinho ou um funil de filtração de vidro sinterizado ou de porcelana porosa);

4. Guardar a solução filtrada em recipiente extremamente limpo e manter o frasco dessa solução em local escuro;

Observação: é preferível usar um frasco de vidro âmbar escuro.

5. Para padronizar a solução de permanganato de potássio deve-se usar o oxalato de sódio como padrão primário, as respectivas reações para essa padronização são as reações (12) e (13) representadas a seguir:



6. Medir a massa, com o auxílio de um pesa-filtro, cerca de 0,2 g (anotando até $\pm 0,1$ mg) de oxalato de sódio de grau analítico, previamente seco a temperatura entre 105-110 °C, durante duas horas em estufa e, posteriormente, resfriado em dessecador. Transferir a massa pesada de oxalato de sódio para um erlenmeyer de 250 mL e adicionar 150 mL de ácido sulfúrico 1,0 mol·L⁻¹. Em seguida, agitar a solução até que todo o oxalato seja dissolvido;

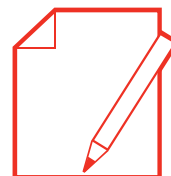
7. Preencher a bureta de 50,00 mL com solução de permanganato de potássio previamente preparada e verificar se não há presença de bolhas na bureta (geralmente, isso ocorre entre a torneira e a ponta da bureta);

8. Iniciar a titulação do oxalato de sódio com a solução de permanganato de potássio adicionando rapidamente (cerca de 25-35 mL·min⁻¹), ou seja, 90% da quantidade necessária de solução do titulante, em temperatura ambiente, mantendo uma agitação lenta;

9. Aquecer a solução resultante em uma temperatura entre 55 – 60 °C numa chapa de aquecimento e continuar a titulação (a quente), lentamente, até o aparecimento de uma leve coloração rosa que deve persistir por 30 segundos. Fazer os cálculos e determinar a concentração, em mol·L⁻¹, da solução de permanganato de potássio.

Observação: Utilizar um termômetro como bastão de agitação durante o aquecimento. Adicionar os últimos mililitros de titulante gota a gota, com cuidado especial para deixar cada gota ficar incolor antes de acrescentar.

Atividade 8. Explique por que no início da titulação as primeiras gotas da solução de contendo os íons permanganatos demonstram a perder a coloração.



Determinação do teor de ferro em uma amostra de minério de ferro

Objetivo do Experimento

Determinar o teor de ferro em uma amostra de minério de ferro.

Materiais

Balança analítica	Bastão de vidro
Espátula	Erlenmeyer de 250 mL
Béquer de 100 mL	Bureta de 50,00 mL
Chapa de aquecimento	Pisseta
Pipeta de 25,00 mL	Proveta de 100,0 mL
Balão volumétrico de 100,0 e 500,0 mL	Conta gotas
Vidro de relógio	

Reagentes

Água destilada ou deionizada	Ácido sulfúrico P.A. (H_2SO_4)
Minério de ferro	Zinco metálico em pó
Solução de ácido clorídrico 1:1	
Ácido fosfórico 85% (m/m) (H_3PO_4)	
Sulfato de manganês(II) tetra hidratado P.A. ($\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)	

Procedimento Experimental

1. Com o auxílio de um béquer de 100 mL medir a massa aproximada de 0,25 g de minério de ferro pulverizado (anotando até $\pm 0,1$ mg). Em seguida, adicionar 25 mL de ácido clorídrico 1:1 concentrado e aquecer a mistura até a completa abertura da amostra;

Observação: tampar o béquer com o auxílio de um vidro relógio.

2. Transferir para um balão volumétrico de 100,0 mL e dilua com água deionizada (ou destilada) até a marca de aferição;

3. Com o auxílio de uma pipeta volumétrica, pipetar para um erlenmeyer de 250,0 mL uma alíquota de 25,00 mL da solução da amostra e adicionar cerca de 50 mL de água destilada;

4. Aquecer a solução até próximo do ponto de ebulição e adicionar aproximadamente 0,5 g de zinco metálico em pó, sob agitação, até o desaparecimento da coloração amarela presente na solução;

Observação: Como o minério de ferro pode conter íons ferro no estado de oxidação(II) e (III), é preciso reduzir todo Fe^{3+} a Fe^{2+} . Isto é feito adicionando zinco metálico em pó antes de iniciar a titulação;

5. Resfriar a solução resultante passando água de torneira na parede externa do béquer até atingir a temperatura ambiente. Em seguida, adicionar 25,00 mL de solução de Zimmermann e Reinhardt;

Observação: A solução preventiva ou solução de Zimmermann e Reinhardt é preparada dissolvendo 35,0 g de $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ em 250 mL de água destilada (ou deionizada). Em seguida, é adicionado, lentamente e sobre agitação, 62,5 mL de H_2SO_4 concentrado e 62,5 mL de H_3PO_4 85% (m/m) e diluída a mistura a 500,0 mL.

6. Preencher a bureta de 50,00 mL com solução de permanganato de potássio preparada anteriormente e verificar se não há formação de bolhas na bureta (geralmente, isso ocorre entre a torneira e a ponta da bureta);

7. Iniciar a titulação da solução resultante do item 5 com a solução de permanganato de potássio previamente padronizada, adicionando, lentamente, a solução do titulante em temperatura ambiente até o aparecimento de coloração “rósea” ou “violeta clara”, a qual deverá permanecer por mais de 30 segundos;

9. Repetir os procedimentos mais duas vezes, fazer os cálculos utilizando os resultados médios obtidos nos três experimentos e determinar a porcentagem de ferro total presente na amostra.

Atenção: lavar cuidadosamente toda a vidraria antes e após cada experimento com bastante água deionizada ou destilada.

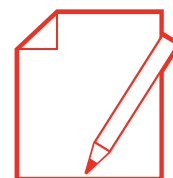
Destino dos Resíduos

Após o experimento, descartar as soluções contendo ácidos, permanganato e metais pesados nos respectivos frascos coletores de resíduos existentes no laboratório. Os reagentes remanescentes deverão ser armazenados corretamente para serem posteriormente reaproveitados.

Atividade 9. Durante a titulação redox dos íons ferro de uma amostra de minério com permanganato de potássio a amostra de minério é aberta geralmente com ácido clorídrico concentrado. O que acontece com íons permanganato na presença de cloreto?

Atividade 10. Explique a finalidade da utilização da solução preventiva ou de Zimmermann e Reinhardt. Descreva a função de cada um dos componentes da mistura.

Atividade 11. Esquematize um fluxograma do procedimento usado na determinação da porcentagem de ferro.



REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

RIBEIRO, J. *Química Analítica I*, 1a Edição, Ed. Núcleo de Educação Aberta e a Distância, Vitória, 2010, 83p.

HARRIS, D. C. *Análise Química Quantitativa*, 6a edição, Ed. Livros Técnicos e Científicos Ltda., Rio de Janeiro: 2005, 876p.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. *Fundamentos de Química Analítica*, trad. da 8a edição, Ed. Cengage Learning: São Paulo, 2008, 999p.

BACCAN, N. ANDRADE, J. C., GODINHO, O. E. S., BARONE, J. S., *Química Analítica Quantitativa Elementar*, Campinas, 2a edição, Ed. Edgard Blücher Ltda., 1985, 259p.

JEFFERY, G.H, BASSET, J, MENDHAM, J., DENNEY, R. C., VOGEL: *Química Analítica Quantitativa*, 5a edição, Ed. Livros Técnicos e Científicos Ltda., Rio de Janeiro, RJ, 1992, 712p.

Módulo VI



EXPERIMENTO 6

Volumetria de complexação

Preparo e padronização de uma solução de EDTA

Ligantes multidentados são freqüentemente usados em titulações de complexação. O agente de complexação mais usado e conhecido pela Química Analítica é o EDTA (ácido etilenodiaminotetracético). Como apresentado no livro de Química Analítica II, quanto maior for a constante de estabilidade, em pH constante, mais nítido será o ponto de equivalência. Existem vários tipos de titulações com EDTA: titulação direta; titulação de excesso; titulação de deslocamento ou de substituição e titulação alcalimétrica. No estudo proposto nesse experimento usaremos a titulação de substituição. Esse tipo de titulação é usado para íons metálicos que não reagem com o indicador metálico, ou para íons metálicos que formam com o EDTA, complexos mais estáveis.

Para realizar uma determinação tendo o EDTA como titulante é preciso um bom indicador de íons metálicos, os quais devem apresentar os seguintes requisitos:

- (I) a solução deve apresentar coloração quando praticamente todo o íon metálico estiver complexado pelo EDTA;
- (II) deve ser seletivo;
- (III) o complexo do metal com o indicador deve ser menos estável do que com o EDTA, sendo que o deslocamento do equilíbrio metal-indicador para o metal-EDTA deve ser rápido e nítido;
- (IV) o indicador deve ser muito sensível aos íons metálicos;
- (V) o indicador deve possuir as propriedades apresentadas acima no intervalo de pH em que é feita a titulação.

Objetivo do Experimento

Preparar e padronizar uma solução de EDTA.

Materiais

Balança analítica	Pisseta
Pesa-filtro	Estufa
Espátula	Balão volumétrico de 1000,0 mL

Reagentes

Água destilada ou deionizada

EDTA P.A., na forma diidratada do sal de sódio ($\text{Na}_2\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

Etanol P.A. ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)

Acetona P.A. ($\text{CH}_3(\text{CO})\text{CH}_3$)

Éter dietílico ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$)

Procedimento Experimental

1. Com o auxílio de um pesa-filtro medir a massa exata de 9,3050 g de EDTA na forma diidratada do sal de sódio ($\text{Na}_2\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) previamente tratado a partir de uma solução saturada (40 g do sal em 400 mL de água deionizada) com etanol, filtrado e lavado com acetona e éter dietílico;

Observação: O material resultante deverá ser seco ao ar em temperatura ambiente durante um dia e depois seco em estufa por 24 horas.

2. Transferir a massa medida do material para um balão volumétrico de 1000,0 mL e completar com água destilada (ou deionizada) até a marca de aferição acertando o menisco;

3. O EDTA mesmo de grau analítico não pode ser usado com padrão primário, desta forma é preciso padronizar a solução preparada para confirmar a concentração real da solução. Isso pode ser feito pela titulação de uma solução neutralizada de cloreto de zinco ou sulfato de zinco de peso conhecido. Contudo, para fins didáticos podemos usar a solução preparada para a determinação da dureza da água sem padronizar a solução de EDTA;

Determinação da dureza da água de torneira

Objetivo do Experimento

Determinar o teor dos íons cálcio e magnésio em uma amostra de água.

Materiais

Balança analítica	Espátula
Erlenmeyer de 250 mL	Pisseta
Proveta de 100,0 mL	Bureta de 50,00 mL
Pipeta de 2,00 mL	

Reagentes

Água dura (ou de torneira)

Água destilada ou deionizada

Solução tampão ($\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$) pH = 10

Indicador Erio T (Negro de Eriocromo T)

Cianeto de potássio P.A. (KCN)

Cloridrato de hidroxilamina P.A. ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$)

Sulfato de ferro heptahidratado P.A. ($\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$)

Procedimento Experimental

1. Utilizar uma quantidade de amostra contendo os íons Ca^{2+} e Mg^{2+} . Transferir uma alíquota de 100,0 mL para um erlenmeyer de 250 mL;
2. Adicionar 2,00 mL de solução tampão ($\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$) pH = 10 o qual elevará o pH do meio favorecendo a precipitação quantitativa do magnésio como hidróxido e da formação de um complexo mais estável do Ca-EDTA;

Observação: A solução tampão ($\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$) pH = 10 deverá ser preparada dissolvendo 32,5 g de NH_4Cl em água destilada (ou deionizada), seguida da adição de 285 mL de uma solução de NH_3 concentrado e da diluição até 500,0 mL. Ela deverá ser armazenada em frasco de polietileno sob refrigeração.

3. Somente após adição do tampão, adicionar o indicador Erio T (Negro de Eriocromo T);
4. Caso a água a ser usada contenha muito íons ferro é necessário adicionar alguns cristais de cianeto de potássio (cerca de 50 mg);

Observação: Se o meio não estiver básico, poderá haver a formação do ácido cianídrico (HCN), devido à hidrólise ácida KCN, que é um ácido muito tóxico e letal.

5. No caso de interferentes do tipo Cu (II) é preciso eliminá-los adicionando alguns cristais (cerca de 30 mg) de cloridrato de hidroxilamina, o qual reduz o cobre (II) a cobre (I);
6. Preencher a bureta de 50,00 mL com solução de EDTA 0,02 mol·L⁻¹ preparada anteriormente e verificar se não ocorreu a formação de bolhas na bureta (geralmente, isso ocorre entre a torneira e a ponta da bureta);
7. Iniciar a titulação da solução resultante do item 5 com a solução de EDTA, adicionando lentamente a solução do titulante em temperatura ambiente até a mudança da coloração de “vermelho-vinho” para “azul”;
8. Repetir o procedimento de 1 a 6, por mais duas vezes e calcular a média do volume de EDTA necessário para titular a solução. Efetuar os cálculos e determinar a dureza da água em termos de carbonato de cálcio, utilizando a equação:

$$\text{Dureza (mg de CaCO}_3\text{/L)} = \frac{[\text{EDTA}] \times V_{\text{EDTA}}(\text{ml}) \times \overline{\text{MM}}_{\text{CaCO}_3}}{V_{\text{amostra}}(\text{ml})} \times 1000 \quad \text{Equação 16}$$

Atenção: lavar cuidadosamente toda a vidraria antes e após cada experimento com bastante água deionizada ou destilada.

Destino dos Resíduos

Após o experimento, devemos descartar a solução dos balões, béqueres e bureta diretamente na pia. Contudo, o material titulado, ou seja, que está no erlenmeyer deve ser tratado antes do descarte, pois contém cianeto de potássio. Para realizar o tratamento do resíduo é preciso adicionar cerca de 1,0 g de FeSO₄·7H₂O ao resíduo para converter todo o cianeto em Fe(CN)₆⁴⁻, em seguida, deve-se lavar toda a vidraria com bastante água corrente e enxaguar com água destilada. Os reagentes remanescentes devem ser armazenados corretamente para serem posteriormente reaproveitados.

Atividade 12. Explique por que não se usa o indicador Eriocromo T (Negro de Eriocromo T – nome IUPAC: 1-(1-hidroxi-2-naftilazo)-6-nitro-2-naftol-4-sulfonato de sódio) para titular uma solução que contem somente íons Ca^{2+} .



REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

RIBEIRO, J. *Química Analítica I*, 1a Edição, Ed. Núcleo de Educação Aberta e a Distância, Vitória, 2010, 83p.

HARRIS, D. C. *Análise Química Quantitativa*, 6a edição, Ed. Livros Técnicos e Científicos Ltda., Rio de Janeiro: 2005, 876p.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. *Fundamentos de Química Analítica*, trad. da 8a edição, Ed. Cengage Learning: São Paulo, 2008, 999p.

BACCAN, N. ANDRADE, J. C., GODINHO, O. E. S., BARONE, J. S., *Química Analítica Quantitativa Elementar*, Campinas, 3a edição, Ed. Edgard Blücher Ltda., 2001, 308p.

JEFFERY, G.H, BASSET, J, MENDHAM, J., DENNEY, R. C., VOGEL: *Química Analítica Quantitativa*, 5a edição, Ed. Livros Técnicos e Científicos Ltda., Rio de Janeiro, RJ, 1992, 712p.

Módulo VII



EXPERIMENTO 7

Fotometria de chama

Determinação de sódio e/ou potássio por Fotometria de chama

Objetivo do Experimento

Construir uma curva de calibração e determinar a concentração de sódio em uma amostra desconhecida.

Materiais

Balão volumétrico de 100,0 mL	Espátula
Béquer de 150 mL	Balança analítica
Conta-gota	Fotômetro de chama
Pipeta graduada de 10,00 mL	Pisseta

Reagentes

Amostra desconhecida

Água destilada ou deionizada

Solução estoque de cloreto de sódio (NaCl) 1000 ppm

Procedimento Experimental

1. Preparar uma solução de cloreto de sódio de concentração 100 ppm pela diluição de 10,00 mL de solução estoque (1000 ppm) em um balão volumétrico de 100,0 mL completando até a marca de aferição com água destilada;
2. Tomar os volumes de 2,00 mL, 4,00 mL, 6,00 mL e 8,00 mL da solução de cloreto de sódio 100 ppm preparada no item 1, em quatro balões volumétricos de 100,0 mL, respectivamente, e complete até a marca de aferição com água destilada. Em seguida, calcular as concentrações das soluções resultantes, em ppm, que estão presentes em cada balão volumétrico;
3. Medir a absorbância de cada uma das quatro soluções contra um branco de água destilada usando o fotômetro de chama;

Observação: Devem ser realizadas pelo menos duas (preferivelmente três) medidas de absorção separadamente com cada solução, tomando-se a média dos resultados.

4. Medir a concentração da amostra desconhecida também contra um branco de água destilada usando o fotômetro de chama.

Observação: A medida da amostra desconhecida também deve ser feita em triplicata.

Atenção: Lavar cuidadosamente toda a vidraria antes e após cada experimento com bastante água deionizada ou destilada.

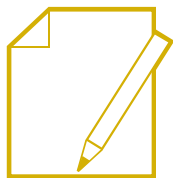
Tratamento de Dados

Obter a curva de calibração pela construção do gráfico de absorbância versus concentração do Na (ppm);

Determinar a concentração de Na da amostra desconhecida.

Destino dos Resíduos

Após o experimento, descartar a solução dos balões diretamente na pia.



Atividade 13. Explique o princípio básico de funcionamento de um fotômetro de chama.

Atividade 14. A análise que você realizou se baseia na absorção ou emissão atômica? Justifique sua resposta.

Atividade 15. Quais as possíveis fontes de erro no experimento realizado? Quais são as principais vantagens e desvantagens da utilização da técnica da espectroscopia atômica?

Atividade 16. Explique por que se observa uma forte cor amarela na chama do fotômetro no experimento realizado? Descreva, em detalhes, os diferentes tipos de espectrômetros: chama, plasma e forno.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

RIBEIRO, J. *Química Analítica I*, 1a Edição, Ed. Núcleo de Educação Aberta e a Distância, Vitória, 2010, 83p.

HARRIS, D. C. *Análise Química Quantitativa*, 6a edição, Ed. Livros Técnicos e Científicos Ltda., Rio de Janeiro: 2005, 876p.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. *Fundamentos de Química Analítica*, trad. da 8a edição, Ed. Cengage Learning: São Paulo, 2008, 999p.

BACCAN, N. ANDRADE, J. C., GODINHO, O. E. S., BARONE, J. S., *Química Analítica Quantitativa Elementar*, Campinas, 3a edição, Ed. Edgard Blücher Ltda., 2001, 308p.

JEFFERY, G.H, BASSET, J, MENDHAM, J., DENNEY, R. C., VOGEL: *Química Analítica Quantitativa*, 5a edição, Ed. Livros Técnicos e Científicos Ltda., Rio de Janeiro, RJ, 1992, 712p.

EXPERIMENTO 8

Titulação condutimétrica

Titulação condutimétrica de uma solução de HCl e de uma solução de H₃COOH com NaOH

Objetivo do Experimento

Estabelecer a forma da curva de titulação entre: ácido forte/base forte, ácido fraco/ base forte e determinar a concentração de uma solução fornecida.

Materiais

Balão volumétrico de 100,0 mL	Condutímetro
Béquer de 150 e 600 mL	Célula de condutividade
Conta-gota	Bureta de 25,00 mL
Pipeta graduada de 20,00 mL	Pisseta
Pipeta volumétrica de 10,00 e 50,00 mL	Garra dupla
Agitador magnético	Barra magnética

Reagentes

Amostra desconhecida de ácido clorídrico (HCl)
Amostra desconhecida de ácido acético (CH₃COOH ou HAC)
Água destilada ou deionizada
Solução estoque de NaOH $\approx 1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Esquema Experimental

A Figura 11 apresenta o esquema da aparelhagem que será utilizada nesse experimento.

Procedimento Experimental

1. Preparar uma solução de padrão de NaOH $0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ por diluição da solução estoque ($\approx 1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$);
2. Adicionar 10,00 ml da amostra de desconhecida de HCl, em um

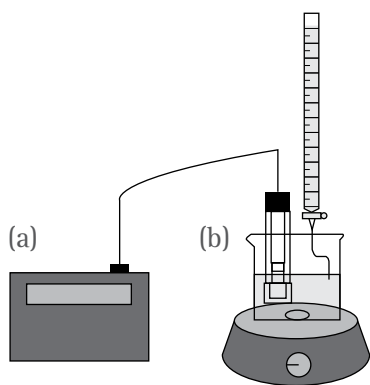


Figura 11. Esquema experimental contendo (a) condutímetro e (b) célula de condutividade.

béquer de 150 ml mL, em seguida, adicionar água deionizada ou destilada o suficiente para cobrir o sensor da célula de condutividade;

3. Titular a solução desconhecida com a solução padrão de NaOH $0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$;

Observação: Realizar a titulação sob agitação magnética constante.

Cuidado: Use uma distância de segurança para evitar que a barra magnética toque a célula de condutividade.

4. Registrar a condutância tomando medidas a cada 1,00 mL de base adicionada;

Atenção: as medidas devem ser feitas sempre com a maior sensibilidade da escala. Efetue as titulações em triplicata para calcular o desvio padrão da amostra de HCl.

5. Repetir os procedimentos 2 a 4 utilizando um volume de 10,00 mL de uma amostra desconhecida de HAC. Neste segundo caso, fazer as medidas em intervalos mais curtos (cerca de 0,20 mL) ao iniciar a titulação.

Observação: Lavar cuidadosamente toda a vidraria e a célula utilizada antes e após cada titulação com bastante água deionizada ou destilada.

Tratamento de Dados

1. Escrever a equação química da reação de neutralização;

2. Traçar todas as curvas de condutância em gráficos individuais com a correção de volume (multiplicando o valor da condutância por $(V_i + V_t)/V_i$, onde V_i é o volume inicial e V_t é o volume adicionado de titulante);

3. Determinar o ponto final das curvas individualmente e construir uma tabela contendo a média de cada titulação e o desvio (erro absoluto) observado;

4. Calcular a concentração, em $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, das soluções de HCl e HAC, comparando com o valor obtido na titulação da mistura;

5. Comparar os resultados obtidos com os dados obtidos na literatura;

6. Discutir as diferenças observadas nas curvas em função das amostras.

Destino dos Resíduos

Após cada titulação, descartar as soluções dos béqueres num recipiente apropriado para descarte de ácidos e bases. Depois de realizadas todas as titulações, a solução de NaOH ($0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) que restar deve ser descartada no mesmo recipiente. Faça o mesmo com o restante das amostras desconhecidas.



Atividade 17. Explique a função de cada um dos componentes no esquema experimental apresentado na Figura 11.

Atividade 18. Qual é o princípio básico das medidas de condutância?

Atividade 19. Por que as curvas têm formas diferentes? Explique cada tipo de curva obtida no experimento realizado.

Atividade 20. Por que nesse experimento é solicitado que se faça uma correção de volume? Quando esse procedimento poderá ser negligenciado?

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

RIBEIRO, J. *Química Analítica I*, 1a Edição, Ed. Núcleo de Educação Aberta e a Distância, Vitória, 2010, 83p.

HARRIS, D. C. *Análise Química Quantitativa*, 6a edição, Ed. Livros Técnicos e Científicos Ltda., Rio de Janeiro: 2005, 876p.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. *Fundamentos de Química Analítica*, trad. da 8a edição, Ed. Cengage Learning: São Paulo, 2008, 999p.

BACCAN, N. ANDRADE, J. C., GODINHO, O. E. S., BARONE, J. S., *Química Analítica Quantitativa Elementar*, Campinas, 2a edição, Ed. Edgard Blücher Ltda., 1985, 259p.

JEFFERY, G.H, BASSET, J, MENDHAM, J., DENNEY, R. C., VOGEL: *Química Analítica Quantitativa*, 5a edição, Ed. Livros Técnicos e Científicos Ltda., Rio de Janeiro, RJ, 1992, 712p.

EXPERIMENTO 9

Titulação potenciométrica

Titulação potenciométrica de uma solução de H_3PO_4 com NaOH

Objetivo do Experimento

Estabelecer a forma da curva de titulação potenciométrica de um ácido poliprótico, utilizar os métodos de determinação de ponto final (direto, primeira e segunda derivada) e determinar a concentração de uma solução fornecida.

Materiais

Balão volumétrico de 100,0 mL	pH-metro
Béquer de 50 mL	Eletrodo combinado de vidro
Conta-gota	Bureta de 25,00 mL
Pipeta graduada de 10,00 mL	Pisseta
Pipeta volumétrica de 5,00 mL	Garra dupla
Agitador magnético	Barra magnética

Reagentes

Amostra desconhecida de ácido fosfórico (H_3PO_4)
Água destilada ou deionizada
Solução estoque de hidróxido de sódio (NaOH) $\approx 1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
Solução indicadora de metilorange
Solução indicadora de timolftaleína

Esquema Experimental

A Figura 12 apresenta o esquema da aparelhagem que será utilizada nesse experimento.

Procedimento Experimental

1. Preparar 100,0 mL de uma solução de NaOH $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ por diluição de solução estoque ($\approx 1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$);

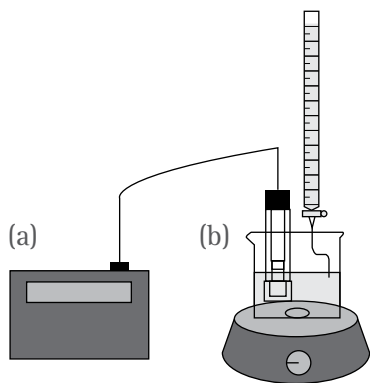


Figura 12. Esquema experimental contendo (a) pH-metro e (b) eletrodo combinado de vidro.

2. Fazer a montagem do pH-metro conforme apresentado na Figura 12 e realizar a calibração desse equipamento utilizando os tampões de pH = 4,0 e pH = 7,0 (ou pH = 9,0), conforme instruções contidas no manual do equipamento;

Cuidado: O eletrodo combinado de vidro deve ficar suspenso no interior do béquer de titulação de modo que não toque a barra magnética.

3. Transferir o volume de 5,00 mL da amostra desconhecida de ácido fosfórico para um béquer de titulação e adicionar 2 gotas de cada um dos indicadores;

4. Lavar cuidadosamente a bureta e adaptar na sua ponta um pedaço de tubo de polietileno. Em seguida, encher a bureta com a solução padrão de NaOH 0,1 mol·L⁻¹ que foi recém preparada;

Atenção: Remover as bolhas de ar existentes na ponta da bureta e monte-a deixando a ponta do capilar imersa na solução. Este procedimento assegura que todo volume dispensado seja adicionado diretamente na solução.

5. Iniciar a titulação fazendo anotações do volume e da força eletromotriz (*fem*) registrada em milivolts (mV).

Observação: O procedimento correto é realizado pela adição de um pequeno volume de base, seguido pela agitação magnética por alguns segundos. Em seguida, desligar a agitação magnética e fazer a medida da fem após 10 segundos.

6. Continuar a titulação até ultrapassar em aproximadamente 30% o ponto de equivalência (de amarelo para “verde musgo”);

Observação: A titulação deverá ser realizada em triplicata.

7. Anotar o volume e a *fem* no exato momento em que as mudanças de coloração da solução se iniciem;

Atenção: Lavar cuidadosamente toda a vidraria e célula antes e após cada titulação com bastante água deionizada ou destilada.

Tabela 3. Soluções indicadores utilizadas com sua respectivas cores e faixas de viragem.

Indicador	Zona de viragem (pH)	Cor em solução ácida	Cor em solução alcalina
metilorange	2,9 - 4,6	vermelho	alaranjado
vermelho-congo	3,0 - 5,0	azul	vermelho
timolftaleína	9,3 - 10,5	incolor	azul

Tratamento de Dados:

1. Escrever as respectivas equações químicas de todas as reações envolvidas na titulação;
2. Traçar as curvas E versus V , dE/dV versus V (primeira derivada), d^2E/dV^2 versus V (segunda derivada) e determinar o ponto final em cada situação comparando os resultados com o valor encontrado na literatura;
3. Comparar os resultados obtidos com os valores da variação de cor dos indicadores;
4. Discutir os volumes gastos entre o primeiro e segundo ponto final.

Destino de Resíduos

Após cada titulação, descarte a solução do béquer num recipiente apropriado para descarte de ácidos e bases. Depois de realizadas todas as titulações, a solução de NaOH ($0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) que restar deve ser descartada no mesmo recipiente. Faça o mesmo com o restante da amostra de ácido fosfórico.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

RIBEIRO, J. *Química Analítica I*, 1a Edição, Ed. Núcleo de Educação Aberta e a Distância, Vitória, 2010, 83p.

HARRIS, D. C. *Análise Química Quantitativa*, 6a edição, Ed. Livros Técnicos e Científicos Ltda., Rio de Janeiro: 2005, 876p.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. *Fundamentos de Química Analítica*, trad. da 8a edição, Ed. Cengage Learning: São Paulo, 2008, 999p.

BACCAN, N. ANDRADE, J. C., GODINHO, O. E. S., BARONE, J. S., *Química Analítica Quantitativa Elementar*, Campinas, 2a edição, Ed. Edgard Blücher Ltda., 1985, 259p.

JEFFERY, G.H, BASSET, J, MENDHAM, J., DENNEY, R. C., VOGEL: *Química Analítica Quantitativa*, 5a edição, Ed. Livros Técnicos e Científicos Ltda., Rio de Janeiro, RJ, 1992, 712p.

EXPERIMENTO 10

Estudo Espectrofotométrico

Verificação da validade da lei de Beer-Lambert

Objetivo do Experimento

Estimar os comprimentos de onda (λ) nos quais o indicador vermelho de metila na forma ácida (HMR) e na forma básica (MR-) exibe o máximo de absorção, verificar a validade da lei de Beer-Lambert para o HMR e MR- nos comprimentos de onda λ_A e λ_B e determinar o pK_a do indicador.

Materiais

Balão volumétrico de 50,0 e 100,0 mL	Espectrofotômetro
Béquer de 150 mL	Cubetas de 1 cm
Conta-gota	Bureta de 25,00 mL
Pipeta graduada de 20,00 mL	Pisseta
Pipeta volumétrica de 10,00 mL	Garra dupla
Agitador magnético	Barra magnética

Reagentes

Soluções estoque de acetato de sódio, (CH_3COONa) 0,01 e 0,04 mol·L⁻¹
Água destilada ou deionizada
Soluções estoque de ácido clorídrico (HCl) 0,01 e 0,1 mol·L⁻¹
Solução indicadora de vermelho de metila
Solução problema

Procedimento Experimental

1. Preparar uma solução A pela diluição de uma mistura de 10,00 mL da solução indicadora de vermelho de metila e 1,00 mL de ácido clorídrico 0,1 mol·L⁻¹ em um balão volumétrico de 100,0 mL. Em seguida, completar o volume do balão volumétrico com água destilada até a marca de aferição;

Observação: O pH desta solução é cerca de 2, de modo que o indicador presente estará inteiramente na forma HMR.

2. Obter o espectro de absorção desta solução que foi colocada em uma cubeta de 1 cm. Efetuar as medidas dos comprimentos de ondas no intervalo de comprimento de onda de 350 a 600 nm, contra um branco de água destilada. Em seguida, preencher a Tabela 4, Coluna 1;

3. Preparar uma solução B pela diluição de uma mistura de 10,00 mL da solução indicadora de vermelho de metila e 25,00 mL de acetato de sódio $0,04 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ em um balão volumétrico de 100,0 mL. Em seguida, completar o volume desse balão volumétrico com água destilada até a marca de aferição;

Observação: o pH desta solução é cerca de 8, de modo que o indicador presente estará inteiramente na forma MR-.

4. Obter o espectro de absorção desta solução que foi colocada em uma cubeta de 1 cm. Efetuar as medidas dos comprimentos de ondas no intervalo de 350 a 600 nm, contra um branco de água destilada. Em seguida, preencher a Tabela 4, Coluna 2;

5. Medir, respectivamente, os volumes de 40,00 mL, 25,00 mL e 10,00 mL da solução A, que foi preparada no item 1, em três balões volumétricos de 50,0 mL, e completar os respectivos volumes desses balões até marca de aferição com ácido clorídrico $0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$;

Observação: As soluções resultantes conterão, respectivamente, 0,80; 0,50 e 0,20 vezes a concentração inicial do indicador na forma HMR.

6. Analogamente, com a solução B, medir, respectivamente, os volumes de 40,00 mL, 25,00 mL e 10,00 mL desta solução, que foi preparada no item 3, em três balões volumétricos de 50,0 mL, e completar os respectivos volumes desses balões até marca de aferição com acetato de sódio $0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$;

Observação: As soluções resultantes conterão, respectivamente, 0,80; 0,50 e 0,20 vezes a concentração inicial do indicador na forma MR-.

7. Obter os valores da absorbância de cada uma das seis soluções contra um branco de água destilada, nos comprimentos de onda de máxima absorção determinados nos itens 2 e 4. Em seguida, construir uma segunda tabela (Tabela 4);

Atenção: É importante garantir que as absorbâncias experimentais sejam medidas a temperatura constante, por exemplo, na temperatura ambiente na qual se encontrar o espectrofotômetro.

8. Obter a absorbância, nos comprimentos de onda de máxima absor-

ção (λ_1 e λ_2), de uma solução tampão (solução problema) preparada para conter a mesma concentração de indicador que as soluções A e B usadas nos itens 1 e 3;

9. Resolver o sistema de equações:

$$\begin{cases} A\lambda_1 = C_1\lambda_1 [\text{HMR}] + C_2\lambda_1 [\text{MR}] \\ A\lambda_2 = C_3\lambda_2 [\text{HMR}] + C_4\lambda_2 [\text{MR}] \end{cases}$$

onde C1, C2, C3 e C4 são os coeficientes angulares dos gráficos de absorvância versus a concentração relativa do indicador.

Observação: Utilizar como ferramenta de trabalho o programa Excel®. Esse procedimento é feito a fim de estimar as quantidades relativas de HMR e MR- na solução problema.

Atenção: Lavar cuidadosamente toda a vidraria e cubetas antes e após cada experimento com bastante água deionizada ou destilada.

Tratamento de Dados:

1. Obter o máximo de absorção das soluções A e B pela construção do gráfico de absorvância *versus* comprimento de onda (usar os dados da Tabela 1);
2. Construir o gráfico de absorvância contra a concentração relativa do indicador (lembre-se que é necessário colocar o ponto (0;0) e o (1,0;máxima absorvância);
3. Discutir a validade da lei de Beer-Lambert;

Pelas quantidades relativas de HMR e de MR- obtidas no item 9, calcule o valor do pKa do vermelho de metila mediante a equação Henderson-Hasselbach.

Destino dos Resíduos

Após cada experimento, descarte a solução do béquer e balões num recipiente apropriado para descarte do indicador. Depois de realizadas todas as medidas, a solução do indicador que restar deve ser descartada no recipiente apropriado. Faça o mesmo com o restante da amostra.

Tabela 4. Parâmetros experimentais.

Comprimento de onda (nm)	Absorbância 1 HMR	Absorbância 2 MR-
350		
370		
390		
410		
420		
430		
450		
470		
490		
500		
510		
520		
530		
540		
550		
570		
590		
610		
630		
650		



Atividade 21. Qual o princípio básico de funcionamento do espectrofotômetro?

Atividade 22. O que é luz monocromática? Exemplifique.

Atividade 23. Qual é a equação fundamental da espectrofotometria?

Atividade 24. Explique a origem do espectro de absorção em moléculas.

Atividade 25. Qual é a diferença entre absorbância e transmitância?

Atividade 26. Quando uma solução não obedece a lei de Beer-Lambert qual é o melhor método ou o mais conveniente para determinar a concentração de um analito?

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

RIBEIRO, J. *Química Analítica I*, 1a Edição, Ed. Núcleo de Educação Aberta e a Distância, Vitória, 2010, 83p.

HARRIS, D. C. *Análise Química Quantitativa*, 6a edição, Ed. Livros Técnicos e Científicos Ltda., Rio de Janeiro: 2005, 876p.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. *Fundamentos de Química Analítica*, trad. da 8a edição, Ed. Cengage Learning: São Paulo, 2008, 999p.

BACCAN, N. ANDRADE, J. C., GODINHO, O. E. S., BARONE, J. S., *Química Analítica Quantitativa Elementar*, Campinas, 3a edição, Ed. Edgard Blücher Ltda., 2001, 308p.

JEFFERY, G.H, BASSET, J, MENDHAM, J., DENNEY, R. C., VOGEL: *Química Analítica Quantitativa*, 5a edição, Ed. Livros Técnicos e Científicos Ltda., Rio de Janeiro, RJ, 1992, 712p.

EXPERIMENTO 11

Cromatografia em camada delgada (CCD)

Separação de indicadores por CCD

Objetivo do Experimento

Preparar placas para cromatografia em camada delgada e separar uma mistura de indicadores.

Materiais

Lâminas de vidro de microscópio	Pisseta
Béquer de 150 mL	Capilar de vidro
Conta-gota	Pipeta graduada de 2,00 mL
Carrinho para preparação de placas	

Reagentes

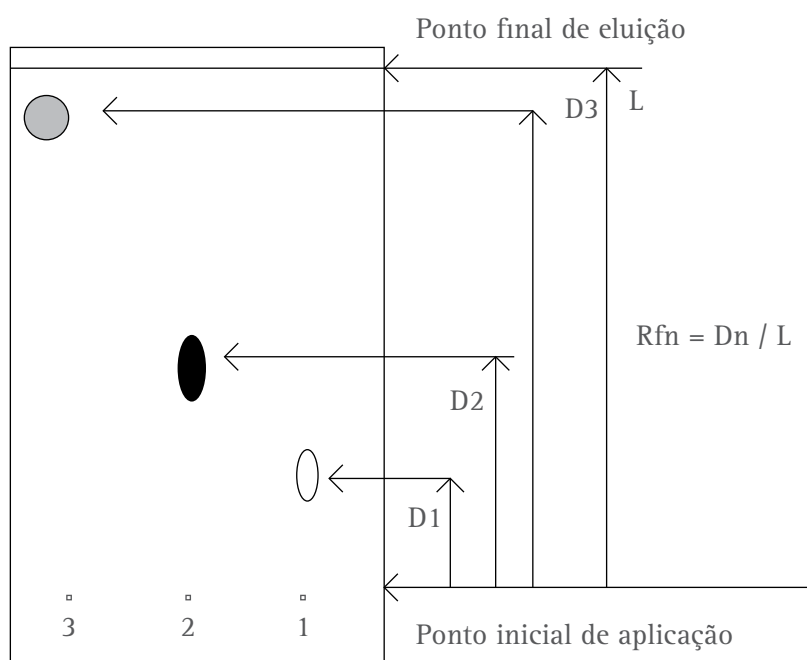
Azul de metileno
Alaranjado de metila
Água destilada ou deionizada
Etanol P.A. ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)
Solução etanólica de azul de metileno
Solução etanólica de alaranjado de metila

Procedimento Experimental

1. Preparar duas placas para cromatografia em camada fina a partir de lâminas de vidro de microscópio;
2. Agitar com o auxílio de um bastão de vidro uma suspensão espessa de sílica gel em água contida em um béquer de 50 mL;
3. Quando a mistura estiver pronta (bem homogênea) passar sobre as lâminas usando o carrinho de preparação de placas utilizando uma espessura de 0,5 mm. Em seguida, retire-as e deixe-as secar em estufa;

Cuidado: Não coloque o dedo sobre a camada de sílica que esta sobre a lâmina;

4. Solubilizar a massa de aproximadamente 1 mg de azul de metileno, juntamente com a massa aproximada de 1 mg de alaranjado de metila no volume de 2,2 mL de álcool etílico;
5. Com o auxílio de capilares faça aplicação da solução preparada no item 4 (mistura de indicadores), na placa que contém a sílica, num dos pontos iniciais assinalados conforme esta esquematizado na Figura 13. Nos outros dois pontos dessa placa, aplicar conforme esta esquematizada na Figura 13, as soluções etanólicas de cada um dos corantes puros;



6. Com o auxílio de um lápis preto, fazer sobre a placa, marcações na camada delgada conforme apresentado na Figura 13;

Figura 13. Esquema do procedimento experimental relativos aos itens 5 e 6 para utilização da técnica da Cromatografia em Camada Delgada.

7. Preparar o recipiente para o desenvolvimento da cromatografia colocando 5,00 mL de álcool etílico em um béquer que deverá conter sobre ele um vidro de relógio;
8. Colocar uma tira de papel de filtro (1 cm x 9 cm) no interior do frasco e aguardar aproximadamente 10 minutos para saturar a câmara;
9. Em seguida, colocar a placa cromatográfica na câmara de modo a permitir que o álcool contido na câmara faça eluir os corantes no

sentido de baixo para cima;

Atenção: Tome cuidado, para que os pontos iniciais de aplicação fiquem acima da superfície do álcool.

10. Esperar até que a frente do solvente alcance a linha assinalada, que informa o ponto final da eluição, na placa conforme apresentada na Figura 13;

11. Retirar a placa da câmara, deixando-a secar ao ar, por cerca de 10 minutos, em seguida, identificar as manchas por comparação de seus Rf para os corantes;

Observação: Essa identificação pode ser realizada porque ambos os compostos possuem coloração.

Atenção: Lavar cuidadosamente toda a vidraria antes e após cada experimento com bastante água deionizada ou destilada.

Tratamento de Dados:

Obtenha o Rf dos componentes da mistura.

Destino dos Resíduos

Após o experimento, descarte a solução diretamente na pia.



Atividade 27. Explicar o processo de separação dos indicadores.

Atividade 28. Qual dos dois indicadores é mais polar.

Atividade 29. Qual é a fase móvel e estacionária?

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

RIBEIRO, J. *Química Analítica I*, 1a Edição, Ed. Núcleo de Educação Aberta e a Distância, Vitória, 2010, 83p.

HARRIS, D. C. *Análise Química Quantitativa*, 6a edição, Ed. Livros Técnicos e Científicos Ltda., Rio de Janeiro: 2005, 876p.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. *Fundamentos de Química Analítica*, trad. da 8a edição, Ed. Cengage Learning: São Paulo, 2008, 999p.

BACCAN, N. ANDRADE, J. C., GODINHO, O. E. S., BARONE, J. S., *Química Analítica Quantitativa Elementar*, Campinas, 3a edição, Ed. Edgard Blücher Ltda., 2001, 308p.

JEFFERY, G.H, BASSET, J, MENDHAM, J., DENNEY, R. C., VOGEL: *Química Analítica Quantitativa*, 5a edição, Ed. Livros Técnicos e Científicos Ltda., Rio de Janeiro, RJ, 1992, 712p.

EXPERIMENTO 12

Cromatografia em Coluna

Separação de pigmentos

Objetivo do Experimento

Preparar uma coluna cromatográfica por empacotamento e separar os componentes presentes na tinta de uma caneta esferográfica.

Materiais

Bureta de 25,00 mL	Pisseta
Béquer de 100 mL	Coluna empacotada de sílica gel
Conta-gota	Pipeta graduada de 5,00 mL
Suporte universal e garra	Proveta de 250,0 mL
Balão volumétrico de 500,0 mL	Vidro de relógio

Reagentes

Sílica gel
Água destilada ou deionizada
Tinta preta e vermelha (caneta esferográfica)

Procedimento Experimental

1. Medir a massa de aproximadamente 15 g de sílica gel em um béquer de 100 mL. Em seguida, adicionar o volume suficiente de uma solução 1:1 de etanol e água destilada;

Atenção: O procedimento do item 1 deverá ser realizado agitando constantemente, com um bastão de vidro, a mistura que está sendo formada até obter uma pasta fluida, homogênea e sem bolhas de ar incluídas no seu interior.

2. Prepare a coluna colocando um pequeno pedaço de algodão (ou lã de vidro) dentro da bureta (o suficiente para impedir a passagem da sílica gel). Em seguida, adicione o volume aproximado de 5,00 mL do solvente, etanol/água (1:1) para molhar o algodão

e adicione adicionar a sílica gel dissolvida em etanol/água, de modo que a sílica sedimente aos poucos e de forma homogênea;

Observação: Caso haja bolhas de ar oclusas na coluna, dar pequenas batidas na coluna de vidro, de modo a expulsá-las. Controlar o nível do solvente abrindo ocasionalmente a torneira da coluna de vidro. Terminada a preparação, quando o nível de etanol estiver 0,5 cm acima do topo da coluna de sílica, fechando a torneira da bureta.

Atenção: Muito cuidado para que o topo da coluna não seque.

3. Preparar a amostra a ser analisada retirando do tubo interior da caneta esferográfica, duas gotas de tinta colocando-as sobre um vidro de relógio. Em seguida, adicionar 4 gotas de etanol para dissolver a tinta;

4. Adicionar duas gotas da solução de tinta de caneta à coluna empacotada e abrir a torneira da bureta até que ocorra a penetração da amostra na fase estacionária (regular a torneira para uma vazão de 15 gotas de solvente por minuto). Quando a superfície da solução estiver aproximadamente 1 mm acima da superfície da coluna, com o auxílio de um conta-gotas, iniciar a adição do solvente (etanol/água);

Observação: Adicionar o solvente escorrendo-o pelas paredes da coluna para evitar que a mistura dos pigmentos se desprenda da sílica.

5. Observar que os pigmentos irão se separando à medida que eles percolam pela coluna. Assim que um dos pigmentos alcance a saída da coluna, trocar o béquer por outro limpo e recolher a fração desse pigmento. Os demais pigmentos deverão ser coletados em frascos diferentes. Para obtenção de cada um dos respectivos pigmentos puros, deverá ser realizada a evaporação do solvente em condições brandas de calor;

Atenção: Lavar cuidadosamente toda a vidraria antes e após cada experimento com bastante água deionizada ou destilada.

Destino dos Resíduos

Após o experimento, descartar a solução de etanol e água diretamente na pia e os pigmentos nos seus respectivos frascos. Descartar a sílica gel em recipiente apropriado, para ser recuperada.



Atividade 30. Explicar o processo de separação dos pigmentos.

Atividade 31. Quais as conclusões que podem ser obtidas da fase estacionária?

Atividade 32. Identifique as respectivas fases estacionárias e móveis, utilizadas neste experimento.

Atividade 33. De quantos pigmentos é composta a tinta de caneta que você utilizou? Explique por que um pigmento sai primeiro que o outro?

Atividade 34. Explique o procedimento que deveria ser realizado, caso a separação das cores da tinta não ocorresse de maneira eficiente para outros tipos de canetas existentes nas lojas ou papelarias.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

RIBEIRO, J. *Química Analítica I*, 1a Edição, Ed. Núcleo de Educação Aberta e a Distância, Vitória, 2010, 83p.

HARRIS, D. C. *Análise Química Quantitativa*, 6a edição, Ed. Livros Técnicos e Científicos Ltda., Rio de Janeiro: 2005, 876p.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. *Fundamentos de Química Analítica*, trad. da 8a edição, Ed. Cengage Learning: São Paulo, 2008, 999p.

BACCAN, N. ANDRADE, J. C., GODINHO, O. E. S., BARONE, J. S., *Química Analítica Quantitativa Elementar*, Campinas, 3a edição, Ed. Edgard Blücher Ltda., 2001, 308p.

JEFFERY, G.H, BASSET, J, MENDHAM, J., DENNEY, R. C., VOGEL: *Química Analítica Quantitativa*, 5a edição, Ed. Livros Técnicos e Científicos Ltda., Rio de Janeiro, RJ, 1992, 712p.

1		2		3		4		5		6		7		8		9		10		11		12		13		14		15		16		17		18																																																																																																																																															
1A		2A		3A		4A		5A		6A		7A		8A		9A		10A		11A		12A		13A		14A		15A		16A		17A		18A																																																																																																																																															
Novo		Original		IIIA		IIIA		IIIA		IIIA		IIIA		IIIA		IIIA		IIIA		IIIA		IIIA		IIIA		IIIA		IIIA		IIIA		IIIA		IIIA																																																																																																																																															
Metals alcalinos		Metals alcalinos-terrosos		Metals alcalinos-terrosos		Metals alcalinos-terrosos		Metals alcalinos-terrosos		Metals alcalinos-terrosos		Metals alcalinos-terrosos		Metals alcalinos-terrosos		Metals alcalinos-terrosos		Metals alcalinos-terrosos		Metals alcalinos-terrosos		Metals alcalinos-terrosos		Metals alcalinos-terrosos		Metals alcalinos-terrosos		Metals alcalinos-terrosos		Metals alcalinos-terrosos		Metals alcalinos-terrosos		Metals alcalinos-terrosos																																																																																																																																															
Actinídeos		Outros metais		Outros metais		Outros metais		Outros metais		Outros metais		Outros metais		Outros metais		Outros metais		Outros metais		Outros metais		Outros metais		Outros metais		Outros metais		Outros metais		Outros metais		Outros metais		Outros metais																																																																																																																																															
Gases nobres		Gases nobres		Gases nobres		Gases nobres		Gases nobres		Gases nobres		Gases nobres		Gases nobres		Gases nobres		Gases nobres		Gases nobres		Gases nobres		Gases nobres		Gases nobres		Gases nobres		Gases nobres		Gases nobres		Gases nobres																																																																																																																																															
C		Br		H		Tc		Sólidos		Líquidos		Gases		Sintético																																																																																																																																																																			
1	1	2	2	3	3	4	4	5	5	6	6	7	7	8	8	9	9	10	10	11	11	12	12	13	13	14	14	15	15	16	16	17	17	18	18																																																																																																																																														
1	H	2	He	3	Li	4	Be	5	B	6	C	7	N	8	O	9	F	10	Ne	11	Na	12	Mg	13	Al	14	Si	15	P	16	S	17	Cl	18	Ar	19	K	20	Ca	21	Sc	22	Ti	23	V	24	Cr	25	Mn	26	Fe	27	Co	28	Ni	29	Cu	30	Zn	31	Ga	32	Ge	33	As	34	Se	35	Br	36	Kr	37	Rb	38	Sr	39	Y	40	Zr	41	Nb	42	Mo	43	Tc	44	Ru	45	Rh	46	Pd	47	Ag	48	Cd	49	In	50	Sn	51	Sb	52	Te	53	I	54	Xe	55	Cs	56	Ba	57 a 71	72	Hf	73	Ta	74	W	75	Re	76	Os	77	Ir	78	Pt	79	Au	80	Hg	81	Tl	82	Pb	83	Bi	84	Po	85	At	86	Rn	87	Fr	88	Ra	89 a 103	104	Rf	105	Db	106	Sg	107	Bh	108	Hs	109	Mt	110	Ds	111	Rg	112	Cn	113	Nh	114	Fl	115	Mc	116	Lv	117	Ts	118	Og

Massas atômicas entre parênteses são aquelas do isótopo mais estável ou comum.

57	La	58	Ce	59	Pr	60	Nd	61	Pm	62	Sm	63	Eu	64	Gd	65	Tb	66	Dy	67	Ho	68	Er	69	Tm	70	Yb	71	Lu	72	Hf	73	Ta	74	W	75	Re	76	Os	77	Ir	78	Pt	79	Au	80	Hg	81	Tl	82	Pb	83	Bi	84	Po	85	At	86	Rn	87	Fr	88	Ra	89 a 103	104	Rf	105	Db	106	Sg	107	Bh	108	Hs	109	Mt	110	Ds	111	Rg	112	Cn	113	Nh	114	Fl	115	Mc	116	Lv	117	Ts	118	Og
----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	---	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----------	-----	----	-----	----	-----	----	-----	----	-----	----	-----	----	-----	----	-----	----	-----	----	-----	----	-----	----	-----	----	-----	----	-----	----	-----	----

Nota: Os números de subgrupo 1-18 foram adotados em 1984 pela International Union of Pure and Applied Chemistry (União Internacional de Química Pura e Aplicada). Os nomes dos elementos 112-118 são os equivalentes latinos desses números.

Prof. Dr. Rafael de Queiroz Ferreira

Possui curso técnico em Química Industrial pelo Centro Federal de Educação Tecnológica (1996-1999), graduação em Química Industrial pela Universidade Federal do Ceará (2000-2003), doutorado-direto em Química (Química Analítica) pela Universidade de São Paulo (2004-2009) e pós-doutorado pela Universidade Federal do ABC (2009-2010). Atualmente, trabalha como Professor Adjunto I em regime de dedicação exclusiva na Universidade Federal do Espírito Santo, possuindo experiência na área de Química Analítica, com ênfase em Eletroquímica e atuando principalmente com os seguintes temas: ensaios antioxidantes, eletrodo de diamante dopado com boro, eletroquímica de interface, biodiesel e biossensores.

Prof. Dr. Josimar Ribeiro

Possui graduação em Química (Bacharelado e Licenciatura) pela Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto (FFCL-RP / USP) (1999), mestrado em Ciências, área de concentração Química, pela FFCL-RP / USP (2002) e doutorado em Ciências, área de concentração Química, pela FFCL-RP / USP (2006). Realizou o primeiro pós-doutorado na Université de Poitiers - França (2007) trabalhando com catalisadores para célula a combustível. Tendo realizado o segundo pós-doutorado na Universidade de São Paulo no Instituto de Química de São Carlos - IQSC/USP (2008). Tem experiência na área de Química, com ênfase em Físico-Química, subárea Eletroquímica, atuando principalmente nos seguintes temas: Tratamento de efluentes, ADEs, óxidos de metais de transição, difração de raios X e desenvolvimento de eletrocatalisadores para célula a combustível (Pt-Sn-Ir-Ru-Mo-W). Atualmente trabalha como Professor Adjunto II no Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo (CCE-UFES).



UFES

www.neaad.ufes.br

(27) 4009 2208

