

QA 1 - Volumetria de precipitação: Doseamento do ião cloreto numa solução

Objetivo

Exemplificar uma volumetria baseada em reações de precipitação. Concretizar a técnica de titulação de retorno. Detetar o ponto final de uma titulação usando: a) indicadores corados - método de Charpentier-Volhard, b) curva de titulação - titulação potenciométrica.

Introdução

O doseamento do ião cloreto em solução é vulgarmente realizado por vários métodos, baseados na volumetria de precipitação de cloreto de prata. São exemplos, os métodos diretos de Mohr e Fajans com deteção por indicadores corados, o método direto com deteção potenciométrica e o método de retorno, conhecido como o de Charpentier-Volhard com deteção por indicador corado ou de retorno com deteção potenciométrica.

Método de Charpentier-Volhard

O método de Charpentier-Volhard, aplicado à determinação da concentração de ião Cl^- numa solução, consiste em adicionar à solução amostra de Cl^- um volume medido de uma solução padrão de AgNO_3 , sendo então a quantidade do ião Ag^+ em excesso determinada através de uma titulação com uma solução padrão de tiocianato, utilizando-se o ião Fe (III) como indicador.

A formação de um complexo corado de Fe (III) com o ligando SCN^- permite determinar o ponto final desta titulação.

Titulação Potenciométrica

Para realizar uma titulação potenciométrica, mede-se a diferença de potencial (ΔE) entre um eléctrodo indicador e um eléctrodo de referência mergulhados na solução a dosear, em função do volume de titulante adicionado (V_T). O eléctrodo indicador tem o seu potencial dependente da atividade da espécie a titular e o eléctrodo de referência tem o potencial constante.

A curva ΔE vs. V_T - curva de titulação - permite localizar o ponto de equivalência da titulação através da definição do seu ponto de inflexão.

Material e Reagentes

1 balão volumétrico de 250 cm^3 ; 2 buretas de 50 cm^3 ; 1 pipeta de 5 cm^3 ; 1 pipeta de 25 cm^3 ; 1 eléctrodo de prata-cloreto de prata (ou outro eléctrodo de referência); eléctrodo metálico de prata; ponte salina de nitrato de potássio; 1 potenciómetro. Ácido nítrico $16 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$; solução de nitrato de prata $0,10 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$; indicador

de ião ferro (III) (alúmen férrico amoniacal); solução padrão de tiocianato de potássio (KSCN) $0,10 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$; solução saturada de KNO_3 ; água destilada.

Procedimento

1. Para um balão marcado de $250,0 \text{ cm}^3$ medir $25,0 \text{ cm}^3$ da solução amostra de Cl^- e 5 cm^3 de HNO_3 $16 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$. De uma bureta adicionar um volume em excesso ($50,0 \text{ cm}^3$) de solução $0,10 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ de nitrato de prata (AgNO_3) e perfazer o volume do balão com água destilada. Filtrar o conteúdo do balão, usando um filtro de papel seco e desprezando a primeira e última frações do filtrado.

2. Titulação do excesso de ião prata

a) Método de Charpentier-Volhard

Medir uma alíquota de $25,0 \text{ cm}^3$ do filtrado para um erlenmeyer, adicionar $1,5 \text{ cm}^3$ de indicador (ião ferro (III) - alúmen férrico amoniacal) e titular com solução padrão $0,10 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ de tiocianato de potássio (KSCN), com agitação. O ponto final da titulação corresponde ao aparecimento de uma cor vermelha acastanhada na solução. Repetir o ensaio até obter valores concordantes de volume de titulante ($\Delta V_T < 0,1 \text{ cm}^3$).

b) Titulação potenciométrica

- Montar a célula potenciométrica:
- Colocar o eléctrodo de referência num copo contendo uma solução saturada de KNO_3 .
- Colocar o eléctrodo indicador (eléctrodo metálico de prata) num copo contendo uma alíquota de $25,0 \text{ cm}^3$ do filtrado.
- Estabelecer o contacto eletrolítico entre as soluções contidas nos dois copos com uma ponte salina de nitrato de potássio.
- Ligar os eléctrodos ao potenciómetro.
- Titular o filtrado com a solução padrão $0,10 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ de KSCN, agitando convenientemente (usar uma barra de agitação magnética). Fazer as leituras de ΔE , aguardando alguns segundos após cada adição de titulante ($0,3 \text{ cm}^3$).

Preparação da aula

Além de lerem o protocolo devem visualizar os seguintes vídeos:

<https://www.youtube.com/watch?v=sFpFCPTDv2w~> (~ 6 min)

<https://www.youtube.com/watch?v=CP27BcyDr28> (~ 9 min)

Tratamento de Resultados

(As respostas às questões 1 a 5 devem constar também na preparação do trabalho).

1. Escrever as 3 equações envolvidas na titulação do ião cloreto.
2. Explicar porque neste trabalho temos uma titulação de retorno.
3. Explicar porque é necessário fazer a filtração do precipitado que se forma antes de fazer o doseamento do excesso de Ag^+ .
4. Indicar qual é a diferença entre as duas titulações realizadas neste trabalho.
5. Explicar o que é o erro de uma titulação e indicar, justificando, porque no método de Charpentier-Volhard este erro é sempre positivo.
6. Traçar a curva de titulação potenciométrica ΔE vs. V_T .
7. Traçar as curvas de 1ª e 2ª derivadas, a partir da curva de titulação potenciométrica.
8. Calcular os valores de concentração de ião cloreto na solução amostra, usando os resultados obtidos através dos dois métodos de deteção do ponto de equivalência da titulação do excesso de ião prata.
9. Comparar e discutir os resultados obtidos pelos dois métodos e com o valor esperado ($0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$).

Bibliografia

A. Vogel, *A Text Book of Quantitative Inorganic Analysis*; Longman: London and N.Y., **1978**.

D. A. Skoog, D. M. West, F.J. Holler *Fundamentals of Analytical Chemistry*; Holt Saunders College Publishing: New York, **1988**.

M. L.S.S. Gonçalves *Métodos instrumentais para análise de soluções*; Fundação Calouste Gulbenkian: Lisboa, **1983**.

QA 2 - Volumetria de Precipitação com Detecção Condutimétrica

Objetivo

Quantificação de uma determinada espécie química em solução aquosa, com deteção condutimétrica: Seleção de titulante, análise crítica das condições experimentais e das curvas de titulação.

Introdução

A condutividade elétrica de uma solução depende da concentração e da natureza das várias espécies iónicas presentes na solução. A resistência, R , de um elemento de solução compreendido entre dois elétrodos inertes, de platina platinizada, a uma distância, l , com área de secção reta, A , observa a relação $R = \rho \times l/A$. A constante de proporcionalidade, ρ é a resistividade, isto é, a resistência do elemento de solução, quando o quociente l/A é igual a 1. A grandeza l/A (usualmente em cm^{-1}) é chamada “Constante da Célula” e a sua determinação faz-se por cálculo baseado na medição da resistência de um elemento de solução de resistividade conhecida. Em química, em vez da resistividade é usual medir-se a condutividade $\kappa = 1/\rho$ ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1} = \text{S cm}^{-1}$), e a condutância $G = 1/R$ ($\Omega^{-1} = \text{S}$), em vez de resistência, que são os respetivos inversos. Os padrões de condutividade, para calibração de condutímetros, são soluções de referência de KCl. É importante a sua utilização para medições diretas de condutividade, mas tal pode não ser necessário em titulações em que o que importa são as variações de condutividade ao longo da titulação. No mesmo elemento de solução, conforme esta esteja mais ou menos concentrada, existirão mais ou menos iões, logo afetando o respetivo valor da condutividade. É importante definir um valor de referência para soluções todas da mesma concentração; assim define-se condutividade molar, Λ_m ($\text{S cm}^2 \text{mol}^{-1}$), ou seja, a condutividade de uma solução de concentração expressa em mol cm^{-3} . As condutividades dos eletrólitos são fruto da contribuição da condutividade de cada ião, sendo a lei da aditividade de Kohlrausch, rigorosamente verdadeira apenas a diluição infinita, quando são desprezáveis efeitos de interação, sendo neste caso a condutividade molar (a diluição infinita) representada por Λ^0 ,

Nas medições experimentais com condutímetro, a célula de condutividade faz parte de um circuito de Ponte de Wheatstone, a que se aplica uma corrente alterna de maior ou menor frequência. A aplicação de corrente contínua provocaria uma deslocação sistemática dos mesmos iões num determinado sentido, com a sua eventual eletrodeposição, alterando solução e elétrodo. Sendo dos métodos instrumentais de análise de mais baixo limite de deteção e maior sensibilidade, a sua utilidade analítica é, no entanto, diminuída pelo facto de não ser seletiva. Esta dificuldade é ultrapassada pela associação da deteção condutimétrica a uma prévia separação dos componentes de uma mistura, por cromatografia iónica.

As volumetrias de precipitação não são, em termos gerais, tão úteis como as de neutralização, pois que nestas existe uma maior variação da condutividade pela adição de titulante, devido ao facto de iões hidrónio e hidroxilo terem condutividades cerca de uma ordem de grandeza superior às dos outros iões pelos quais são substituídos. Além disto, nas titulações condutimétricas com reações de precipitação, têm tendência a ocorrer erros devidos a contaminação dos eléctrodos por aderência do precipitado, ou por ocorrência de coprecipitação que baixa a condutividade da solução. Deve-se, portanto, favorecer a descontaminação dos eléctrodos, trabalhar com soluções diluídas e a temperaturas relativamente elevadas e, inclusivamente, adicionando álcool que ajuda a precipitação.

Material e Reagentes

Condutoímetro com célula de condutividade, placa de agitação, 3 balões de 100 mL, bureta, proveta e dois gobelets altos de 250 cm³. Soluções de cloreto de sódio 0,002 mol dm⁻³, acetato de prata 0,05 mol dm⁻³, nitrato de prata 0,05 mol dm⁻³ e cloreto de potássio 1,0 mol dm⁻³.

Procedimento

1. Ligar o condutoímetro à corrente (220 V; 50 Hz).
2. Lavar a célula condutimétrica com água desionizada; secar com papel.
3. Preparar, a partir da solução de KCl 1,0 mol dm⁻³, por diluição, com água desionizada, 100 cm³ de soluções de concentração 1x10⁻² mol dm⁻³, 2x10⁻² mol dm⁻³ e 1x10⁻¹ mol dm⁻³.
4. Confirmar a constante de célula, medindo a condutância ($\Omega^{-1} = S$) das soluções preparadas no ponto anterior e da solução mãe de 1.
5. Medir, para um gobelet de 250 cm³, de formato alto, 150 cm³ de solução de cloreto de sódio.
6. Mergulhar a célula na solução e colocá-la de forma a estar imersa acima do seu orifício lateral e de tal forma que não haja perigo de colisão do agitador magnético.
7. Ligar a agitação e registar o valor da condutividade (S cm⁻¹) ou condutância ($\Omega^{-1} = S$).
8. Adicionar, da bureta, 0,5 cm³ de solução de nitrato de prata, aguardar que se atinja um valor de leitura estável e registar o novo valor de condutividade.
9. Prosseguir a titulação adicionando 0,5 cm³ de titulante de cada vez; convém que o número de pontos antes e depois do ponto de equivalência seja semelhante.
10. Terminada a titulação, desligar o aparelho (ou colocá-lo na função “stand by”).
11. Repetir o procedimento, mas adicionando acetato de prata em vez de nitrato de prata.

Preparação da aula

Além de lerem o protocolo deverão visualizar o seguinte vídeo:

<https://www.youtube.com/watch?v=EooKXBN6qUw>

Tratamento de Resultados

Ao titular uma solução contendo cloreto de sódio por uma reação de precipitação, usando nitrato ou acetato de prata como titulante, os iões cloreto vão ser substituídos por iões nitrato ou acetato, o que leva a uma variação da condutividade. Depois do ponto de equivalência a condutividade sobe devido à adição sistemática de mais iões à solução. Numa titulação, as variações de condutividade traduzem alteração da composição qualitativa e quantitativa da solução, pela ocorrência de reação e por efeito de diluição.

(As respostas às questões 1 a 2 devem constar também na preparação do trabalho).

1. A partir dos valores de condutância (S^{-1}) obtidos e os valores da condutividade ($S\text{ cm}^{-1}$) tabelados para as soluções de KCl (ver tabela 1) construa o gráfico da condutividade em função da condutância. Calcule o valor da constante de célula (cm^{-1}) e compare o resultado obtido com o valor fornecido pelo fabricante (marcado na célula).
2. Indique qual a espécie que se pretende titular neste trabalho e escreva as reações envolvidas nas duas titulações.
3. Explique porque nestas titulações se espera que a condutividade diminua até ao ponto de equivalência e de seguida aumente.
4. Para cada uma das titulações, representar graficamente os valores da condutividade em função do volume de titulante adicionado.
5. Identificar os pontos de equivalência e determinar a concentração do ião cloreto para os dois casos. Apresentar as equações químicas envolvidas.
6. Identificar as possíveis fontes de incerteza associadas ao resultado analítico final.
7. Comparar e comentar os resultados, justificando a escolha de titulante que pareça mais conveniente. (Devem justificar e comparar os declives das retas antes e após o ponto de equivalências para os 2 titulantes).

Bibliografia

- M. Lurdes S. S. Gonçalves- *Métodos Instrumentais para Análise de Soluções- Análise Quantitativa*, Fundação Calouste Gulbenkian, 4ª edição, **2001**.
- D. A. Skoog e D.M. West- *Principles of Instrumental Analysis*, Holt, Reinhart and Winston Inc. **1971**.
- L. Meites e H.C.Thomas- *Advanced Analytical Chemistry*, McGraw-Hill Book Co., **1958**.
- K. W. Pratt, W.F.Koch, Y.C.Wu e P.A.Berezansky- *Pure and Applied Chemistry*, 2001, 73(11) 11, 1783-1793.

J. A. Martinho Simões, M. A. R. Botas Castanho, I. M. S. Lampreia, F. J. V. Santos, C. A. Nieto de Castro, M. F. Norberto, M. T. Pamplona, L. Mira, M. M. Meireles. *Guia do Laboratório de Química e Bioquímica*; Lidel: Lisboa, **2000**.

Tabela – 1 – Condutividade κ ($\Omega \text{ m}^{-1}$) de soluções de KCl (disponível em <https://www.freechemistry.ru/anotes/refer/udkcl.htm>)

$t, ^\circ\text{C}$	0,01 M	0,02 M	0,1 M	1,0 M
$\Omega\text{m}^{-1}\text{m}^{-1}$				
0	0,0776	0,1521	0,715	6,541
2	0,0824	0,1612	0,757	6,886
4	0,0872	0,1705	0,800	7,237
6	0,0921	0,1800	0,844	7,593
8	0,0970	0,1896	0,888	7,954
10	0,1020	0,1994	0,933	8,319
12	0,1070	0,2093	0,979	8,689
14	0,1121	0,2193	1,025	9,063
16	0,1173	0,2294	1,072	9,441
18	0,1225	0,2397	1,119	9,822
20	0,1278	0,2501	1,167	10,207
22	0,1332	0,2606	1,215	10,554
24	0,1386	0,2712	1,264	10,984
26	0,1441	0,2819	1,313	11,377
28	0,1496	0,2927	1,362	-
30	0,1552	0,3036	1,412	-
32	0,1609	0,3146	1,462	-
34	0,1667	0,3256	1,513	-
36	-	0,3368	1,564	-

QA 3 - Volumetria ácido-base: Titulação de um sistema polifuncional

Objetivo

Análise de uma mistura de um hidróxido e de um carbonato alcalino. Detecção dos pontos finais da titulação por dois métodos, potenciométrico e de indicadores corados, e comparação dos resultados obtidos sobre a composição do sistema.

Introdução

Um sistema complexo ácido-base que contenha várias espécies ácidas e/ou básicas, pode ser doseado por titulação potenciométrica ou por titulação recorrendo a indicadores corados ácido-base selecionados adequadamente. Numa titulação ácido-base potenciométrica regista-se o valor de pH medido em função do volume de titulante adicionado. O aparelho medidor de pH baseia o seu funcionamento na resposta de um elétrodo de membrana de vidro cujo potencial, medido em relação a um elétrodo de referência, é convertido em unidades de pH.

Em doseamentos realizados potenciometricamente, não é indispensável calibrar o conjunto instrumental, visto que a localização do ponto final, na curva de titulação traçada, se baseia na variação de potencial (ou numa correspondente variação de pH) que ocorre na célula potenciométrica durante a titulação.

Neste trabalho pretende-se comparar as zonas de viragem dos indicadores ácido-base com as zonas de inflexão da curva de titulação traçada.

Material e Reagentes

1 bureta automática; 2 buretas de 50 cm³; um aparelho de medidor de pH. Ácido clorídrico 0,1 mol·dm⁻³; hidróxido de potássio carbonatado.

Procedimento

Titulação Potenciométrica

1. Verifique a calibração do aparelho de pH.
2. Faça a montagem necessária para a titulação potenciométrica usando uma bureta (manual ou uma automática), o aparelho medidor de pH e o elétrodo de vidro.
3. Titule, potenciometricamente, 10 cm³ da solução de hidróxido de potássio carbonatado em 10 cm³ de água destilada (de modo que o elétrodo se encontre completamente mergulhado) com ácido clorídrico 0,1 mol·dm⁻³. Fazer as leituras de pH, aguardando alguns segundos após cada adição de titulante (0,5 cm³ para bureta manual e 0,2 cm³ para bureta automática).

Titulação com indicadores

4. Titule 10 cm³ da solução amostra com ácido clorídrico 0,10 mol·dm⁻³ até viragem dos indicadores escolhidos na preparação do trabalho. Repetir o ensaio até obter valores concordantes de volume de titulante ($\Delta V_T < 0,1 \text{ cm}^3$).

Preparação da aula

Além de lerem o protocolo deverão visualizar os seguintes vídeos:

<https://www.youtube.com/watch?v=C0F4oBBybV0>

Tratamento de Resultados

(As respostas às questões 1 e 2 devem constar também na preparação do trabalho).

1. Indicar quais as espécies químicas que se pretendem dosar na solução de hidróxido de potássio carbonatada e escrever as 3 equações envolvidas na titulação.
2. De acordo com a curva de titulação potenciométrica (figura 1) e a mudança de cor dos indicadores com o pH (tabela 1) escolher os indicadores adequados para a titulação.
3. A partir da curva de titulação da solução amostra, construir as curvas das primeira e segunda derivadas, e determinar os volumes correspondentes aos pontos finais.
4. Calcular a concentração da mistura titulada em hidróxido de potássio e carbonato de potássio pelos três métodos de titulação. Comparar os resultados obtidos pelos três métodos e com o valor esperado (0,05 mol·dm⁻³).

Bibliografia

D.A. Skoog, D.A. West F.J. Holler *Fundamentals of Analytical Chemistry*, Holt Saunders College Publishing: New York, **1988**.

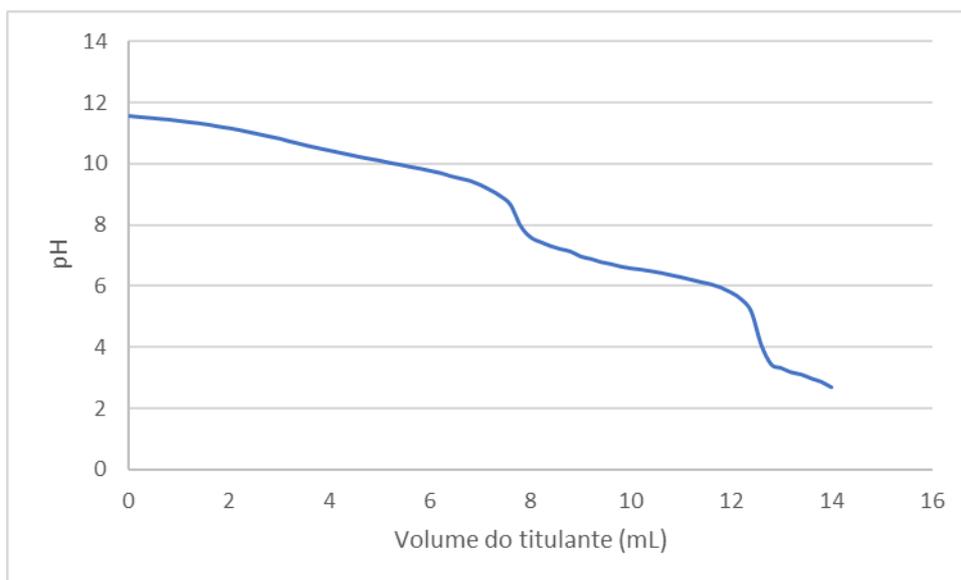


Figura 1 – Curva de titulação potenciométrica de uma solução de hidróxido de potássio carbonatada com uma solução de HCl $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$.

Tabela 1 – Indicadores ácido-base mais comuns e respetivas mudanças de cor com o pH.

Indicator	Low pH color	Transition pH range	High pH color
Gentian violet (Methyl violet 10B)	yellow	0.0–2.0	blue-violet
Leucomalachite green (first transition)	yellow	0.0–2.0	green
Leucomalachite green (second transition)	green	11.6–14	colorless
Thymol blue (first transition)	red	1.2–2.8	yellow
Thymol blue (second transition)	yellow	8.0–9.6	blue
Methyl yellow	red	2.9–4.0	yellow
Bromophenol blue	yellow	3.0–4.6	purple
Congo red	blue-violet	3.0–5.0	red
Methyl orange	red	3.1–4.4	yellow
Screened methyl orange (first transition)	red	0.0–3.2	grey
Screened methyl orange (second transition)	grey	3.2–4.2	green
Bromocresol green	yellow	3.8–5.4	blue
Methyl red	red	4.4–6.2	yellow
Azolitmin	red	4.5–8.3	blue
Bromocresol purple	yellow	5.2–6.8	purple
Bromothymol blue	yellow	6.0–7.6	blue
Phenol red	yellow	6.4–8.0	red
Neutral red	red	6.8–8.0	yellow
Naphtholphthalein	colorless to reddish	7.3–8.7	greenish to blue
Cresol Red	yellow	7.2–8.8	reddish-purple
Phenolphthalein	colorless	8.3–10.0	fuchsia
Thymolphthalein	colorless	9.3–10.5	blue
Alizarine Yellow R	yellow	10.2–12.0	red

QA 4 - Volumetria de Complexação: Determinação das durezas total, permanente e temporária da água da torneira

Objetivo

Determinar as durezas total, permanente e temporária de uma água potável.

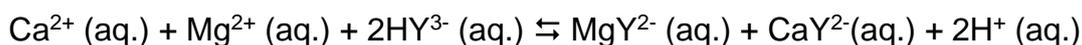
Introdução

A dureza total da água é o seu teor em sais de cálcio e magnésio. A dureza permanente corresponde à dureza que não se elimina por ebulição. A dureza temporária é a diferença entre as duas durezas anteriores. A dureza exprime-se em mg/L de CaCO_3 .

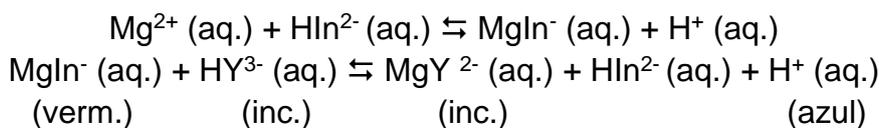
Um modo excelente para determinar a dureza da água é por meio de uma titulação de complexação usando uma solução padrão de ácido etilenodiaminotetra-acético (EDTA ou H_4Y), como titulante. Trabalha-se a $\text{pH}=10$ (tampão $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$) utilizando como indicador o negro de eriocromo T que dá, em presença de Mg^{2+} , uma cor vermelha devido à formação do respetivo complexo. A solução titulante complexa primeiro o ião cálcio (complexo mais estável), depois o ião magnésio e quando a solução muda de vermelho para azul, cor do indicador livre, a titulação termina.

Equações:

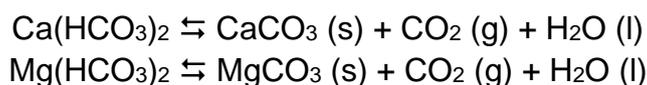
Titulação



Ponto final:



Para a determinação da dureza permanente tem de se proceder à fervura da água durante algum tempo para libertar o dióxido de carbono precipitando CaCO_3 e MgCO_3 , que inicialmente se encontravam na forma de hidrogenocarbonatos:



Material e Reagentes

Duas buretas de 50 cm³, 1 pipeta de 2 cm³, 2 pipetas de 50 cm³, um gobelet alto de 500 cm³, 1 erlenmeyer de 250 cm³, 1 balão de 200 cm³, solução padrão de EDTA 0,01 mol·dm⁻³, solução tampão amoníaco/cloreto de amónio, negro de eriocromo T.

Procedimento

Iniciar a parte experimental colocando a ferver, durante 20-30 minutos, 200 cm³ (medição rigorosa) de água da torneira, num gobelet alto de 500 cm³. Trata-se da 1ª etapa da determinação da dureza permanente (B).

A - Dureza total

Deitar para um erlenmeyer de 250 cm³:

1. 50 cm³ de água da torneira, tendo o cuidado de diluir, com água desionizada, a 100 cm³
2. 2 cm³ da solução tampão
3. 10 gotas do indicador
4. Titular com solução de EDTA até viragem a azul
5. Repetir todo o procedimento

B - Dureza permanente

1. Arrefecer a água da torneira previamente fervida, filtrar diretamente para um balão de 200 cm³ e completar até ao traço com água desionizada.
2. Titular 50 cm³ do filtrado pelo mesmo processo que para a dureza total.
3. Repetir a titulação com outra alíquota de 50 cm³.

Preparação da aula

Além de lerem o protocolo deverão visualizar os seguintes vídeos:

<https://www.youtube.com/watch?v=gFy70QBrWFM>

<https://www.youtube.com/watch?v=-70xuZrLghU>

Tratamento de Resultados

(A resposta às questões 1 a 3 deverá constar também na preparação do trabalho).

1. Indique o que é a dureza da água e em que unidades deve ser expressa.
2. Indique, justificando porque a titulação deve ser efetuada a $\text{pH} = 10$.
3. Escreva a estrutura dos complexos de EDTA que se formam durante a titulação.
4. Efetuar os cálculos para determinar a dureza total da água, apresentando as equações químicas que tiveram que ser tidas em conta.
5. Efetuar os cálculos para determinar a dureza permanente.
6. Determinar a dureza temporária.

Bibliografia:

D.C. Harris, W. H. Freeman, *Exploring Chemical Analysis*, New York, **2005**.

D. A. Skoog, D. M. West, F.J. Holler, S.R. Crouch, *Fundamentals of Analytical Chemistry*, 8ª ed.; Brooks/Cole-Thomson Learning, Belmont, USA, **2004**.

QA 5 - Volumetria Redox: Doseamento do ferro pelo dicromato de potássio

Objetivo

Exemplificar uma volumetria baseada em reações de oxi-redução. Utilizar indicadores de oxi-redução.

Introdução

O ião Fe^{3+} é determinado submetendo-o a uma redução prévia com zinco, em meio ácido seguindo-se uma titulação com solução padrão de dicromato de potássio, usando-se como indicador redox o ácido difenilamino-*p*-sulfónico.

Material e Reagentes

Três erlenmeyeres de 250 cm^3 com rolha, 1 bureta de 50 cm^3 , 1 pipeta de 1 cm^3 , 1 pipeta graduada de 10 cm^3 , 1 pipeta graduada de 5 cm^3 . Ácido clorídrico 12 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$; ácido sulfúrico 3 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$; ácido fosfórico 85%; solução de dicromato de potássio; ácido difenilamino-*p*-sulfónico (indicador redox).

Procedimento

Nota: cada aluno do grupo deverá preparar uma amostra

1. Meça 10,0 cm^3 da solução amostra de ferro para um erlenmeyer de 250 cm^3 . Junte 1 cm^3 de HCl 12 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, agite e adicione em seguida aproximadamente 1 g de zinco metálico. Cubra o erlenmeyer com um vidro de relógio e espere durante cerca de cinco minutos, agitando a mistura em intervalos de tempo regulares.
2. Adicione novamente 1 cm^3 de HCl 12 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ e agite. Repita esta operação de modo a assegurar o completo desaparecimento da coloração amarela.
3. Adicione 20 cm^3 de H_2SO_4 3 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, agitando até que não se observe qualquer reação com o zinco metálico adicionado.
4. Adicione 5 cm^3 de H_3PO_4 85%. Depois, água destilada até perfazer um volume de cerca de 150 cm^3 e 5 gotas do indicador redox.
5. Titule esta mistura com a solução padrão de dicromato de potássio agitando sempre. À medida que a titulação prossegue aparece a cor verde característica do ião Cr^{3+} ; continue a titular lentamente até ao aparecimento da cor violeta que corresponde à forma oxidada do indicador. Registe o volume de titulante gasto.
6. Repita todo o procedimento se os valores de volume de titulante gasto não forem concordantes ($\Delta V_T < 0,10 \text{ cm}^3$) entre os vários elementos do grupo.
7. Registe a temperatura ambiente.

Preparação da aula

Além de lerem o protocolo deverão visualizar os seguintes vídeos:

<https://www.youtube.com/watch?v=qmVQs6Q7tso>

https://www.youtube.com/watch?v=pN_WkGtE_j8

Tratamento de Resultados

(As respostas das questões 1-3 deverão constar também na preparação do trabalho).

1. Escreva as 3 equações de oxidação/redução envolvidas neste trabalho.
2. Explique porque é necessário eliminar o excesso de zinco metálico antes de titular o Fe^{2+} .
3. Indique se o oxigénio do ar pode interferir com a reação de titulação do Fe^{2+} .
4. Calcule o valor da concentração de ferro na solução amostra e compare-o com o valor esperado ($0,10 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$).

Bibliografia

S. Kaufman, H. DeVoe, *J. Chem.Educ.* **1988**, 65,183.

H.A. Flaschka, A.J. Barnard and P.E. Sturrock, *Quantitative Analytical Chemistry. vol 1 - Introduction to Principles*; A. Barnes and Noble Book, **1969**.

D.A Skoog, D.A. West, F.J. Holler, *Fundamentals of Analytical Chemistry*; Holt Saunders College Publishing: New York, **1988**.

QA 6 - Espectrofotometria de absorção em solução. Determinação dos iões permanganato e dicromato numa solução.

Objetivo

Refletir sobre as condições que permitem o doseamento espectrofotométrico de uma mistura. Escolher os comprimentos de onda de trabalho. Concretizar ajustamentos de resultados experimentais a modelos matemáticos: obtenção de curvas de calibração (lei de Lambert-Beer).

Introdução

O doseamento de uma mistura de iões $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ e MnO_4^- pode ser realizado por espectrofotometria em meio ácido.

O fenómeno de absorção de radiação eletromagnética por espécies em solução é traduzido pela lei de Lambert-Beer, que relaciona a concentração analítica de uma espécie, c , com a grandeza absorvância A , segundo a relação:

$$A = a \times b \times c$$

em que $A = \lg(I/I_0)$, sendo I e I_0 , as intensidades das radiações emergente e incidente na solução, respetivamente; b é o percurso ótico da radiação e a é denominada absorvidade molar da substância quando a concentração é expressa em $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ou simplesmente absorvidade quando outras unidades de concentração são usadas. Esta grandeza é função da espécie absorvente e do comprimento de onda da radiação absorvida. A lei de Beer é verificada experimentalmente para radiações monocromáticas e soluções suficientemente diluídas. Tem também de garantir-se que as espécies em solução não participam em equilíbrios que sejam afetados pela diluição. Com estas condições é possível definir curvas de calibração, por ajustamento estatístico dos dados experimentais de absorvância A_i obtidos para padrões de diferentes concentrações c_i .

O doseamento de uma mistura de espécies absorventes em solução fundamenta-se no facto de as absorvâncias serem aditivas, desde que não haja interação química entre as espécies.

Material e Reagentes

Espectrofotómetro de UV-visível; 5 balões volumétricos de 25 cm^3 . Solução de dicromato $5 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$; solução de permanganato $5 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$; ácido sulfúrico $0,25 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$.

Procedimento

1. Verifique o funcionamento do espectrofotómetro.
2. Recorrendo aos espectros de absorção das espécies MnO_4^- e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ em solução (Fig.1), escolha os comprimentos de onda adequados ao doseamento da mistura daqueles iões.
3. Para cada uma das espécies em estudo, prepare seis soluções padrão (calibradores), usando sempre a solução $0,25 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ de H_2SO_4 para as diluições. As soluções mãe têm concentração de $5,00 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$. As soluções padrão poderão ter concentrações no intervalo compreendido entre $8,00 \times 10^{-4}$ e $5,00 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, se possível equidistantes.
4. Seguindo as instruções referentes ao equipamento e usando a solução de ácido sulfúrico como branco, meça os valores de absorvância de cada solução, nos comprimentos de onda escolhidos.
5. Meça os valores de absorvância da solução amostra, diluída quantitativamente de 1:10 com solução de ácido sulfúrico.

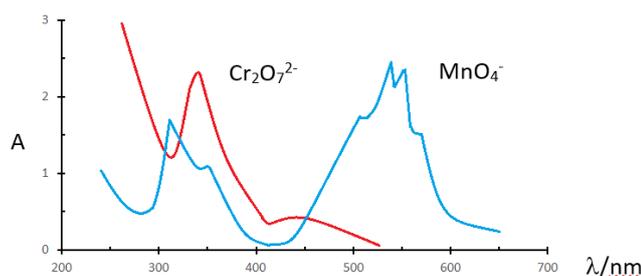


Fig. 1 – Espectros de absorção das espécies MnO_4^- e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

Preparação da aula

Além de lerem o protocolo deverão visualizar o seguinte vídeo:

<https://www.youtube.com/watch?v=wxrAELeXlek> (~7 min)

Tratamento de Resultados

(As respostas às questões 1 e 2 devem constar também na preparação do trabalho).

1. A partir dos espectros de absorção das espécies MnO_4^- e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ escolha, justificando, o comprimento de onda mais sensível e o mais seletivo para o doseamento de uma mistura destes iões. Indique, justificando, quais são os mais adequados para o doseamento.
2. Apresente os cálculos que permitiram obter os valores de concentração das seis soluções padrão (calibradores) de cada uma das espécies.

3. Proceda ao ajustamento dos dados experimentais obtidos no ponto 4 do procedimento de modo a obter as melhores curvas de calibração).
4. Usando a informação adequada das curvas de calibração, calcule os teores em iões MnO_4^- e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ na amostra.

Bibliografia

M. Beanco *et al*, *J. Chem. Educ.* **1989**, 66, 178.

D. A. Skoog, D. M. West, F.J. Holler *Fundamentals of Analytical Chemistry*; Holt Saunders College Publishing: New York, **1988**.

H. Willard *et al*, *Análise Instrumental*; Fundação Caloust Gulbenkia, **1979**.

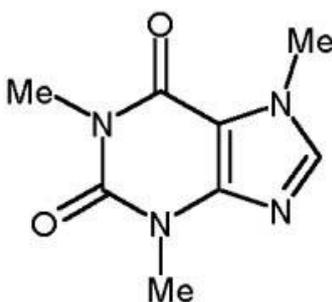
QA 7 - Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC): Doseamento da Cafeína em Bebidas

Objetivo

Determinação do teor de cafeína num refrigerante, por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC).

Introdução

A cafeína, composto que existe em diversas bebidas com relevância para o chá e o café, é um estimulante do sistema nervoso central podendo ser usado em medicina veterinária como estimulante cardíaco, respiratório e até diurético.



Cafeína

O método tradicional para o doseamento da cafeína em bebidas correntes, recorre à aplicação da cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) com preparação prévia da amostra, permitindo resolução entre a cafeína e outros compostos presentes em bebidas.

O tempo de retenção (t_R) médio pode ser usado para diagnosticar qualitativamente a presença da cafeína nas bebidas analisadas.

Material e reagentes

Sistema de HPLC possuindo bomba binária, injetor com “loop” interno (20 μ L), coluna de fase reversa, detetor (UV/vis) e registrador/integrador. Seringa *Hamilton* (100 μ L), balões volumétricos (25, 50 e 500 mL), pipetas graduadas (5 e 10 mL), gobelets (50 e 500 mL).

Padrão de cafeína, eluente: metanol para HPLC/água ultrapura (Milipore) na proporção de 30%/70% (v/v), ácido clorídrico (6 mol·L⁻¹) e amostra(s) de refrigerante (Coca-Cola, Pepsi-Cola ou outro).

Procedimento

1. Prepare cinco soluções padrão (calibradores) de cafeína em balões volumétricos de 25 cm³, a partir da solução mãe já preparada, de concentração 15 mg/25 mL, aferindo com eluente. As concentrações das soluções devem estar no intervalo compreendido entre 0,02 e 0,12 mg·mL⁻¹, se possível equidistantes.
2. Para preparar a(s) amostra(s) de refrigerante (Coca-Cola, Pepsi-Cola ou outro), meça rigorosamente 8 mL, do refrigerante desgasificado, para um balão volumétrico de 25 mL e afira com eluente.
3. O sistema cromatográfico deve ter sido previamente ligado, o tempo necessário à sua estabilização. Selecione no detetor o comprimento de onda correspondente à leitura a efetuar ($\lambda = 254 \text{ nm}$). Ajuste a velocidade de fluxo para 1,0 mL·min⁻¹ e deixe a fase móvel eluir pela coluna pelo menos durante 10 min. Faça o registo do fundo para se certificar de que não existem substâncias no sistema ou na coluna deixadas em experiências anteriores.
4. Comece por injetar 100 μL da solução padrão menos concentrada, com a válvula na posição "Load". O sistema de injeção só permite a introdução de 20 μL para a coluna, ou seja, correspondente ao volume do "loop" interno, sendo o restante expulso. Carregue no botão "Start" no computador e rode de seguida a válvula de injeção da posição "Load" para a posição "Inject".
5. Observe o registo relativo ao pico correspondente à cafeína. Repita o modo de proceder para as soluções padrão por ordem crescente de concentração e finalmente para a(s) amostra(s). Faça análise da amostra em duplicado. Registe a área dos picos integrados correspondentes à cafeína.

Preparação da aula

Além de lerem o protocolo deverão visualizar os seguintes vídeos:

<https://www.youtube.com/watch?v=ZN7euA1fS4Y> (~7 min)

<https://www.youtube.com/watch?v=eCj0cRtJvJg> (~6 min)

Tratamento de Resultados

(As respostas às questões 1 e 4 devem constar também na preparação do trabalho).

1. Calcule as concentrações adequadas para preparar as soluções referidas no ponto 1.
2. A partir do espectro de absorção da cafeína indique e justifique qual o comprimento de onda adequado para fazer o seu doseamento.
3. Explique porque é necessário fazer o doseamento da cafeína numa bebida por HPLC-UV/Vís.

4. Classifique a técnica cromatográfica usada neste trabalho.
5. Construa uma tabela com os valores de concentração das soluções padrão de cafeína (calibradores) que preparou previamente, as áreas e os tempos de retenção dos picos correspondentes a essas soluções e à cafeína.
6. Construa uma curva de calibração e verifique a linearidade na gama de trabalho selecionado.
7. Identifique o pico da cafeína na(s) amostra(s), justifique.
8. A partir da curva de calibração determine a concentração de cafeína ($\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$) para a(s) bebida(s) analisada(s).
9. Compare os resultados obtidos com os valores indicados na(s) bebida(s) analisada(s).

Bibliografia

J.E. DiNunzio, *J. Chem. Educ.*, **1985**, 62 (5) 446.

N. Strohl, *J. Chem. Educ.*, **1985**, 62 (5) 447.

G. K. Ferguson, *J. Chem. Educ.*, **1998**, 75 (4) 467.

M. F. Delaney, K. M. Pasko, D. M. Mauro, D. S. Gsell, P. C. Korologos, J. Morawski, J. Krolkowski, F. V. Warren Jr., *J. Chem. Educ.*, **1985**, 62 (7) 618.

D. T. Sawyer, W. R. Heineman, J. M. Beebe, *Chemistry Experiments for Instrumental Methods*, J. Wiley & Son, USA, Chapter 13, 347-350, **1984**.

Instituto Nacional de Defesa do Consumidor, Bicas, Cafés Solúveis e Descafeinados: Um ensaio comparativo, *O Consumidor*, **1990**, 28 17-21.

D. A. Skoog, F. J. Holler, T. A. Nieman, *Principles of Instrumental Analysis*, 5ª Ed., Saunders College Pub., USA, Chapter 28, 725-767, **1998**.