

ANÁLISE QUÍMICA

Análise Volumétrica

TEORIA



Prof. Juarez Denadai

2012

A Natureza da Química Analítica

O PAPEL DA QUÍMICA ANALÍTICA

A química analítica é empregada na indústria, na medicina e em todas as outras ciências. Considere alguns exemplos:

1. As concentrações de oxigênio e de dióxido de carbono são determinadas em milhões de amostras de sangue diariamente e usadas para diagnosticar e tratar doenças.
2. As quantidades de hidrocarbonetos, óxidos de nitrogênio e monóxido de carbono presentes nos gases de descarga veiculares são determinadas para se avaliar a eficiência dos dispositivos de controle da poluição do ar.
3. As medidas quantitativas de cálcio iônico no soro sanguíneo ajudam no diagnóstico de doenças da tireóide em seres humanos.
4. A determinação quantitativa de nitrogênio em alimentos indica o seu valor protéico e, desta forma, o seu valor nutricional.
5. A análise do aço durante sua produção permite o ajuste nas concentrações de elementos, como o carbono, níquel e cromo, para que se possa atingir a resistência física, a dureza, a resistência à corrosão e a flexibilidade desejadas.
6. O teor de mercaptanas no gás de cozinha deve ser monitorado com frequência, para garantir que este tenha um odor ruim a fim de alertar a ocorrência de vazamentos.
7. Os fazendeiros planejam a programação da fertilização e a irrigação para satisfazer as necessidades das plantas, durante a estação de crescimento, que são avaliadas a partir de análises quantitativas nas plantas e nos solos nos quais elas crescem.

As medidas analíticas quantitativas também desempenham um papel fundamental em muitas áreas de pesquisa na química, bioquímica, biologia, geologia, física e outras áreas da ciência. Por exemplo:

1. Determinações quantitativas dos íons potássio, cálcio e sódio em fluidos biológicos de animais permitem aos fisiologistas estudar o papel desses íons na condução de sinais nervosos, assim como na contração e no relaxamento muscular.
2. Os químicos solucionam os mecanismos de reações químicas por meio de estudos da velocidade de reação. A velocidade de consumo de reagentes ou de formação de produtos, em uma reação química, pode ser calculada a partir de medidas quantitativas feitas em intervalos de tempo iguais.
3. Os cientistas de materiais confiam muito nas análises quantitativas de germânio e silício cristalinos em seus estudos sobre dispositivos semicondutores. As impurezas presentes nesses dispositivos estão na faixa de concentração de 1.10^{-6} a 1.10^{-9} %.
4. Os arqueólogos identificam a fonte de vidros vulcânicos (obsidiana) pelas medidas de concentração de elementos minoritários em amostras de vários locais. Esse conhecimento torna possível rastrear as rotas de comércio pré-históricas de ferramentas e armas confeccionadas a partir da obsidiana.

Muitos químicos, bioquímicos e químicos medicinais despendem bastante tempo no laboratório reunindo informações quantitativas sobre sistemas que são importantes e interessantes para eles. O papel central da química analítica nessa área do conhecimento, assim como em outras, está ilustrado na Figura 1-1. Todos os ramos da química baseiam-se nas idéias e nas técnicas da química analítica. A química analítica tem uma função similar em relação a muitas outras áreas do conhecimento listadas no diagrama. A química é frequentemente denominada *a ciência central*; sua posição superior central e a posição central

da química analítica na figura enfatizam essa importância. A natureza interdisciplinar da análise química a torna uma ferramenta vital em laboratórios médicos, industriais, governamentais e acadêmicos em todo o mundo.

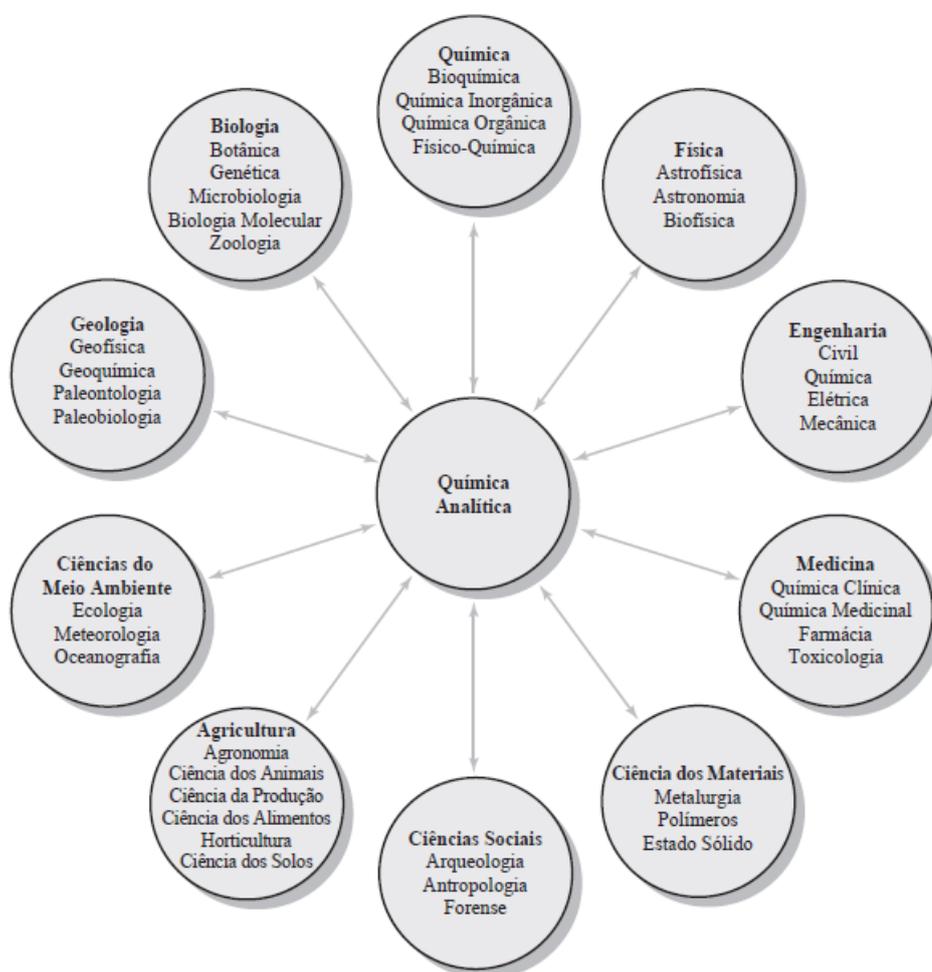


Figura 1-1 Relações entre a química analítica, outras áreas da química e outras ciências. A localização central da química analítica no diagrama representa sua importância e a abrangência de sua interação com muitas outras disciplinas.

MÉTODOS ANALÍTICOS QUANTITATIVOS

Calculamos os resultados de uma análise quantitativa típica, a partir de duas medidas. Uma delas é a massa ou o volume de uma amostra que está sendo analisada. A outra é a medida de alguma grandeza que é proporcional à quantidade do analito presente na amostra, como massa, volume, intensidade de luz ou carga elétrica. Geralmente essa segunda medida completa a análise, e classificamos os métodos analíticos de acordo com a natureza dessa medida final.

Os **métodos gravimétricos** determinam a massa do analito ou de algum composto quimicamente a ele relacionado.

Em um **método volumétrico**, mede-se o volume da solução contendo reagente em quantidade suficiente para reagir com todo analito presente.

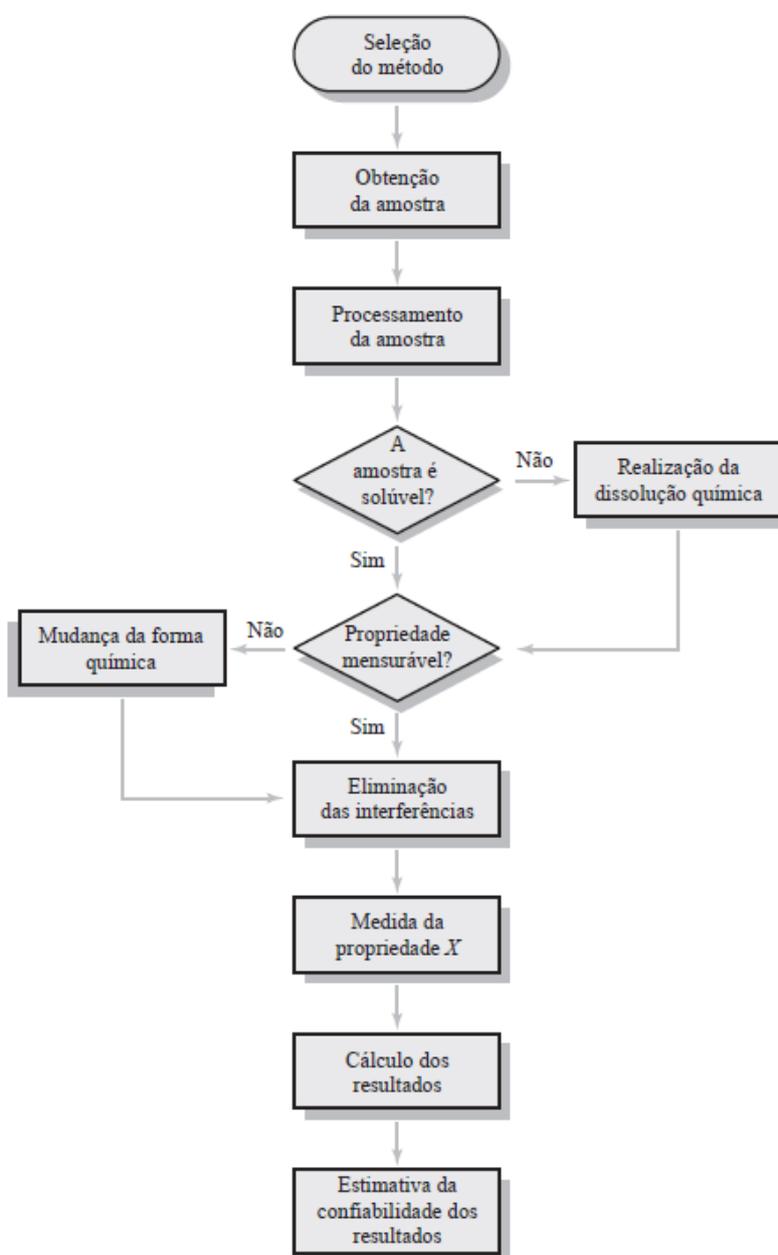
Os **métodos eletro-analíticos** envolvem a medida de alguma propriedade elétrica, como o potencial, corrente, resistência e quantidade de carga elétrica.

Os **métodos espectroscópicos** baseiam-se na medida da interação entre a radiação eletromagnética e os átomos ou as moléculas do analito, ou ainda a produção de radiação pelo analito.

Finalmente, um grupo de métodos variados inclui a medida de grandezas, como razão massa-carga de moléculas por espectrometria de massas, velocidade de decaimento radiativo, calor de reação, condutividade térmica de amostras, atividade óptica e índice de refração.

UMA ANÁLISE QUANTITATIVA TÍPICA

Uma análise quantitativa típica envolve uma seqüência de etapas, mostrada no fluxograma da Figura 1-2.



Em alguns casos, uma ou mais dessas etapas podem ser omitidas. Por exemplo, se a amostra for líquida, podemos evitar a etapa de dissolução.

A Escolha do Método

A primeira etapa essencial de uma análise quantitativa é a seleção do método. Algumas vezes a escolha é difícil e requer experiência, assim como intuição. Uma das primeiras questões a ser considerada no processo de seleção é o nível de exatidão requerido. Infelizmente, a alta confiabilidade quase sempre requer grande investimento de tempo. Geralmente, o método selecionado representa um compromisso entre a exatidão requerida e o tempo e recursos disponíveis para a análise.

Uma segunda consideração relacionada com o fator econômico é o número de amostras que serão analisadas. Se existem muitas amostras, podemos nos dar o direito de gastar um tempo considerável em operações preliminares, como montando e calibrando instrumentos e equipamentos e preparando soluções padrão. Se temos apenas uma única amostra, ou algumas poucas amostras, pode ser mais apropriado selecionar um procedimento que dispense ou minimize as etapas preliminares.

Finalmente, a complexidade e o número de componentes presentes da amostra sempre influenciam, de certa forma, a escolha do método.

Obtenção da Amostra

A próxima etapa em uma análise quantitativa é a obtenção da amostra. Para gerar informações representativas, uma análise precisa ser realizada com uma amostra que tem a mesma composição do material do qual ela foi tomada. Quando o material é amplo e **heterogêneo**, grande esforço é requerido para se obter uma amostra representativa. Considere, por exemplo, um vagão contendo 25 toneladas de minério de prata. O comprador e o vendedor do minério precisam concordar com o preço, que deverá ser baseado no conteúdo de prata do carregamento. O minério propriamente dito é inerentemente heterogêneo, consistindo em muitos torrões que variam em tamanho e igualmente no conteúdo de prata.

A **dosagem** desse carregamento será realizada em uma amostra que pesa cerca de um grama. Para que a análise seja significativa, essa pequena amostra deve ter uma composição que seja representativa das 25 toneladas (ou aproximadamente 25.000.000 g) do minério contido no carregamento. O isolamento de um grama do material que represente de forma exata a composição média de aproximadamente 25.000.000 g de toda a amostra é uma tarefa difícil, que exige manipulação cuidadosa e sistemática de todo o material do carregamento. A **amostragem** é o processo de coletar uma pequena massa de um material cuja composição represente exatamente o todo do material que está sendo amostrado.

A coleta de espécimes de fontes biológicas representa um segundo tipo de problema de amostragem. A amostragem de sangue humano para a determinação de gases sanguíneos ilustra a dificuldade de obtenção de uma amostra representativa de um sistema biológico complexo. A concentração de oxigênio e dióxido de carbono no sangue depende de uma variedade de fatores fisiológicos e ambientais. Por exemplo, a aplicação inadequada de um torniquete ou movimento da mão pode causar uma flutuação na concentração de oxigênio no sangue. Uma vez que os médicos tomam suas decisões de vida ou morte baseados em resultados de determinações de gases sanguíneos, procedimentos rigorosos têm sido desenvolvidos para a amostragem e o transporte de espécimes para os laboratórios clínicos. Esses procedimentos garantem que a amostra seja representativa do paciente no momento em que é coletada e que sua integridade seja preservada até que a amostra possa ser analisada.

Muitos problemas envolvendo amostragem são mais fáceis de ser resolvidos que os dois descritos neste momento. Não importando que a amostragem seja simples ou complexa, todavia, o analista deve ter a certeza de que a amostra de laboratório é representativa do todo antes de realizar a análise. Frequentemente, a amostragem é a etapa mais difícil e a fonte dos maiores erros. A confiabilidade dos resultados finais da análise nunca será maior que a confiabilidade da etapa de amostragem.

O Processamento da Amostra

A terceira etapa em uma análise é o processamento da amostra. Sob certas circunstâncias, nenhum processamento é necessário antes da etapa de medida. Por exemplo, uma vez que uma amostra de água é retirada de um córrego, um lago ou de um oceano, seu pH pode ser medido diretamente. Na maior parte das vezes, porém, devemos processar a amostra de alguma forma. A primeira etapa é, muitas vezes, a preparação da amostra de laboratório.

Preparação da Amostra de Laboratório

Uma amostra de laboratório sólida é triturada para diminuir o tamanho das partículas, misturada para garantir homogeneidade e armazenada por vários períodos antes do início da análise. A absorção ou liberação de água pode ocorrer durante cada uma das etapas, dependendo da umidade do ambiente. Como qualquer perda ou ganho de água altera a composição química de sólidos, é uma boa idéia secar as amostras logo antes do início da análise. Alternativamente, a umidade de uma amostra pode ser determinada no momento da análise, em um procedimento analítico à parte.

As amostras líquidas apresentam um conjunto de problemas ligeiramente diferentes, mas ainda assim relacionados, durante a etapa de preparação. Se essas amostras forem deixadas em frascos abertos, os solventes podem evaporar e alterar a concentração do analito. Se o analito for um gás dissolvido em um líquido, como em nosso exemplo sobre gases sanguíneos, o frasco da amostra deve ser mantido dentro de um segundo recipiente selado, talvez durante todo o procedimento analítico, para prevenir a contaminação por gases atmosféricos. Medidas especiais, incluindo a manipulação da amostra e a medida em atmosfera inerte, podem ser exigidas para preservar a integridade da amostra.

Definição das Réplicas de Amostras

A maioria das análises químicas é realizada em réplicas de amostras cujas massas ou volumes tenham sido determinados cuidadosamente por medições feitas com uma balança analítica ou com um dispositivo volumétrico preciso. As réplicas melhoram a qualidade dos resultados e fornecem uma medida da confiabilidade. As medidas quantitativas em **réplicas** são geralmente expressas em termos da média e vários testes estatísticos são executados para estabelecer a confiabilidade.

Preparo de Soluções: Alterações Físicas e Químicas

A maioria das análises é realizada com soluções da amostra preparadas em um solvente adequado. Idealmente, o solvente deve dissolver toda a amostra, incluindo o analito, de forma rápida e completa. As condições da dissolução devem ser suficientemente brandas de forma que perdas do analito não venham a ocorrer. Em nosso fluxograma da Figura 1-2, perguntamos se a amostra é solúvel no solvente escolhido. Infelizmente vários materiais que precisam ser analisados são insolúveis em solventes comuns. Os exemplos incluem os

minerais à base de silício, os polímeros de alta massa molar e as amostras de tecido animal. Nessas circunstâncias, devemos seguir o fluxograma para a etapa à direita e realizar alguns tratamentos químicos drásticos. A conversão do analito em materiais dessa natureza em uma forma solúvel é, freqüentemente, a tarefa mais difícil e demorada no processo analítico. A amostra pode necessitar de aquecimento em soluções aquosas de ácidos fortes, bases fortes, agentes oxidantes, agentes redutores ou alguma combinação desses reagentes. Pode ser necessária a ignição da amostra ao ar ou ao oxigênio para realizar sua fusão, sob elevadas temperaturas, na presença de vários fundentes. Uma vez que o analito esteja solubilizado, perguntamos se a amostra apresenta uma propriedade que seja proporcional à sua concentração e se podemos medi-la. Caso contrário, outras etapas químicas podem ser necessárias para converter o analito a uma forma adequada para a etapa de medida, como podemos observar na Figura 1-2. Por exemplo, na determinação de manganês em aço, o manganês deve ser oxidado para MnO_4^- antes da medida da absorbância da solução colorida. Nesse momento da análise, pode-se prosseguir diretamente para a etapa de medida, porém, na maioria dos casos, devemos eliminar as interferências na amostra antes de realizar as medidas, como ilustrado no fluxograma.

A Eliminação de Interferências

Uma vez que temos a amostra em solução e convertemos o analito a uma forma apropriada para a medida, a próxima etapa será eliminar substâncias presentes na amostra que possam interferir na medida (ver Figura 1-2). Poucas propriedades químicas e físicas de importância na química analítica são exclusivas de uma única substância química. Ao contrário, as reações usadas e as propriedades medidas são características de um grupo de elementos ou compostos. As espécies além do analito, que afetam a medida final, são chamadas **interferências** ou **interferentes**. Um plano deve ser traçado para se isolar os analitos das interferências antes que a medida final seja feita. Não há regras claras e rápidas para a eliminação de interferências; de fato, a resolução desse problema pode ser o aspecto mais crítico de uma análise.

Calibração e Medida da Concentração

Todos os resultados analíticos dependem de uma medida final X de uma propriedade física ou química do analito, como mostrado na Figura 1-2. Essa propriedade deve variar de uma forma conhecida e reprodutível com a concentração c_A do analito. Idealmente, a medida da propriedade é diretamente proporcional à concentração. Isto é,

$$c_A = kX$$

em que k é uma constante de proporcionalidade. Com duas exceções, os métodos analíticos requerem a determinação empírica de k com padrões químicos para os quais c_A é conhecido. O processo de determinação de k é então uma etapa importante na maioria das análises; essa etapa é chamada **calibração**.

Cálculo dos Resultados

O cálculo das concentrações dos analitos a partir de dados experimentais é, em geral, relativamente fácil, particularmente com as calculadoras e os computadores modernos. Essa etapa é apresentada na penúltima etapa da Figura 1-2. Esses cálculos são baseados nos dados experimentais crus (na forma em que foram originalmente obtidos) coletados na etapa de

medida, nas características dos instrumentos de medida e na estequiometria das reações químicas. Muitos exemplos desses cálculos aparecem ao longo deste livro.

A Avaliação dos Resultados pela Estimativa da Confiabilidade

Como mostra a Figura 1-2, os resultados analíticos são incompletos sem uma estimativa de sua confiabilidade. O analista deve prover alguma medida das incertezas associadas aos resultados quando se espera que os dados tenham algum significado.

Ferramentas da Química Analítica

SELEÇÃO E MANUSEIO DE REAGENTES E PRODUTOS QUÍMICOS

A pureza dos reagentes tem um peso importante na exatidão vinculada a qualquer análise. É, portanto, essencial que a qualidade de um reagente seja consistente com seu propósito de uso.

Classificação de Produtos Químicos

Grau do Reagente

Os produtos químicos de grau reagente estão de acordo com os padrões mínimos estabelecidos pelo Comitê de Reagentes Químicos da American Chemical Society (ACS) e são utilizados onde for possível no trabalho analítico. Alguns fornecedores rotulam seus produtos com os limites máximos de impureza permitidos pelas especificações da ACS; outros mostram nos rótulos as concentrações verdadeiras para as várias impurezas.

Grau-Padrão Primário

Os reagentes com grau padrão primário foram cuidadosamente analisados pelo fornecedor e a dosagem está impressa no rótulo do frasco.

Reagentes Químicos para Uso Especial

Os produtos químicos que tenham sido preparados para uma aplicação específica também estão disponíveis. Entre eles estão incluídos os solventes para espectrofotometria e para cromatografia líquida de alta eficiência. As informações pertinentes ao uso pretendido são fornecidas juntamente com esses reagentes. Os dados fornecidos para um solvente espectrofotométrico, por exemplo, podem incluir sua absorvância em comprimentos de onda selecionados e seu comprimento de onda de corte do ultravioleta.

Regras para o Manuseio de Reagentes e Soluções

Uma análise química de alta qualidade requer reagentes e soluções com purezas conhecidas. Um frasco de um reagente de grau químico, aberto recentemente, pode ser utilizado normalmente, com confiança; se essa mesma confiança pode ser justificada quando o frasco estiver pela metade, isso depende inteiramente da maneira como ele tem sido manuseado desde que foi aberto. As seguintes regras devem ser observadas para prevenir a contaminação acidental de reagentes e soluções.

1. Selecione o produto com o melhor grau disponível para o trabalho analítico. Quando for possível, utilize o menor frasco capaz de fornecer a quantidade desejada.
2. Tampe todo e qualquer frasco *imediatamente* após a retirada de um produto químico; não confie em ninguém mais para fazer isso.
3. Segure a tampa dos frascos de reagentes entre seus dedos; nunca coloque a tampa sobre a mesa.
4. *Nunca devolva qualquer excesso de reagente ao frasco original, a menos que você seja instruído a fazê-lo.* O dinheiro economizado com a devolução de excessos raramente vale o risco de contaminar todo o frasco.

5. Nunca coloque espátulas, colheres ou facas em um frasco contendo um reagente sólido, a menos que você seja instruído a fazê-lo. Em vez disso, agite o frasco ainda fechado vigorosamente, ou bata-o suavemente sobre uma mesa de madeira para romper qualquer incrustação; então despeje a quantidade desejada. Ocasionalmente essas medidas não são eficientes e, nesses casos, uma colher de porcelana limpa deve ser utilizada.
6. Mantenha a estante de reagentes e a balança de laboratório limpas e bem organizadas. Limpe qualquer derramamento imediatamente, mesmo se alguém estiver esperando para usar o mesmo produto químico ou reagente.
7. Observe os regulamentos locais relacionados ao descarte de sobras de reagentes e soluções.

LIMPEZA E MARCAÇÃO DE MATERIAIS DE LABORATÓRIO

Uma análise química é rotineiramente realizada em duplicata ou triplicata. Assim, cada frasco que mantém uma amostra deve estar marcado para que seu conteúdo possa ser positivamente identificado. Os frascos, os béqueres e alguns cadinhos têm pequenas áreas gravadas, nas quais marcas semi-permanentes podem ser feitas com um lápis.

Canetas especiais para marcar as superfícies de porcelana se encontram disponíveis. A marca é gravada permanentemente durante a vitrificação, pelo aquecimento a altas temperaturas. Uma solução saturada de cloreto de ferro (III), embora não tão satisfatória quanto as preparações comerciais, também pode ser usada para a marcação.

Cada béquer, frasco ou cadinho que vão conter uma amostra devem ser completamente lavados antes de ser utilizados. O aparato precisa ser lavado com uma solução detergente, a quente, e então deve ser enxaguado – inicialmente com copiosas quantidades de água corrente, e finalmente inúmeras vezes com pequenas porções de água deionizada. Um recipiente de vidro limpo de forma apropriada será recoberto com um filme uniforme e contínuo de água. *Às vezes é necessário secar a superfície interna de um recipiente de vidro antes do seu uso*; a secagem é normalmente uma perda de tempo, no melhor dos casos, e uma fonte potencial de contaminação, no pior deles.

Um solvente orgânico, como o benzeno ou a acetona, pode ser efetivo na remoção de filmes de gordura. Os fornecedores de produtos químicos também oferecem preparações comerciais para a eliminação desses filmes.

EVAPORAÇÃO DE LÍQUIDOS

Freqüentemente faz-se necessário diminuir o volume de uma solução que contenha um soluto não volátil.

A Figura 2-1 ilustra como isso é feito. A cobertura com vidro de relógio com frisos em relevo em sua face convexa permite que os vapores escapem e protege a solução remanescente de contaminação acidental.

Utilizar espaçadores para afastar uma tampa de vidro convencional da boca do béquer é menos satisfatório do que usar o vidro de relógio especial mostrado.

A evaporação é freqüentemente difícil de ser controlada por causa da tendência de algumas soluções de se sobreaquecerem de forma localizada. O **borbulhamento** intenso e abrupto que resulta pode ser suficientemente vigoroso para causar a perda parcial da solução. O

aquecimento cuidadoso e brando minimizará o perigo de tais perdas. Onde o seu uso for permitido, pérolas ou contas de vidro também poderão prevenir o borbulhamento.

Algumas espécies indesejáveis podem ser eliminadas durante a evaporação. Por exemplo, cloreto e nitrato podem ser removidos de uma solução pela adição de ácido sulfúrico e pela evaporação até que grandes quantidades de fumos brancos de trióxido de enxofre sejam observadas (essa operação deve ser realizada em capela de exaustão).

A uréia é eficiente na remoção do íon nitrato e óxidos de nitrogênio de soluções ácidas. O cloreto de amônio é removido com maior eficiência pela adição de ácido nítrico concentrado e evaporação da solução a um volume menor. O íon amônio é oxidado rapidamente quando aquecido; a solução é então evaporada até a secura.

Os constituintes orgânicos podem ser freqüentemente eliminados de uma solução pela adição de ácido sulfúrico e aquecimento até o aparecimento de fumos de trióxido de enxofre (em capela); esse processo é conhecido como **calcinação úmida**. O ácido nítrico pode ser adicionado ao final do aquecimento para acelerar a oxidação dos últimos traços de matéria orgânica presentes.

MEDIDA DE MASSA

Na maioria das análises, uma *balança analítica* precisa ser utilizada para se obter massas altamente exatas. As *balanças de laboratório* menos exatas também são empregadas para as medidas de massa quando a demanda por confiabilidade não for crítica.

Tipos de Balanças Analíticas

Por definição, uma **balança analítica** é um instrumento usado na determinação de massas com uma capacidade máxima que varia de 1 g até alguns quilogramas, com uma precisão de pelo menos 1 parte em 10⁵ em sua capacidade máxima. A precisão e a exatidão de muitas balanças analíticas modernas excedem a 1 parte em 10⁶ em sua capacidade total.

As balanças analíticas mais comumente encontradas (**macrobalanças**) têm uma capacidade máxima que varia entre 160 e 200 g. Com essas balanças, as medidas podem ser feitas com um desvio-padrão de $\pm 0,1$ mg. As **balanças semimicroanalíticas** têm uma carga máxima de 10 a 30 g com uma precisão de $\pm 0,01$ mg. Uma **balança microanalítica** típica tem capacidade de 1 a 3 g e uma precisão de $\pm 0,001$ mg.

A balança analítica tem sofrido uma drástica evolução nas últimas décadas. A balança analítica tradicional tinha dois pratos ligados a cada uma das extremidades de um braço leve que ficava colocado sobre um cutelo localizado no centro do braço. O objeto a ser pesado era colocado em um dos pratos; pesos-padrão suficientes eram então adicionados a outro prato para reposicionar o braço em sua posição original. A pesagem com essa **balança de dois pratos** era tediosa e demorada

A primeira **balança analítica de prato único** surgiu no mercado em 1946. A velocidade e conveniência de pesar com essa balança eram amplamente superiores ao que se podia realizar com a balança de dois pratos tradicional. Conseqüentemente, essa balança substituiu rapidamente a anterior na maioria dos laboratórios. A balança de prato único está sendo substituída atualmente pela balança analítica eletrônica, que não tem braço nem cutelo. Esse. A conveniência, a exatidão e a capacidade de controle e manipulação de dados por

computador das balanças analíticas asseguram que as balanças mecânicas de prato único vão eventualmente desaparecer de cena.

MEDIDA DE VOLUME

A medida precisa de volumes é tão importante para um método analítico quanto a medida precisa da massa.

Unidades de Volume

A unidade de volume é o **litro** (L), definido como um decímetro cúbico. O **mililitro** (mL) corresponde a um milésimo de um litro (0,001 L) e é usado quando o litro representa uma unidade de volume inconvenientemente grande. O microlitro (L) é 10^{-6} L ou 10^{-3} mL.

O Efeito da Temperatura na Medida de Volumes

O volume ocupado por uma certa massa de líquido varia com a temperatura, assim como o dispositivo que abriga o líquido, durante a medida. Em sua maioria, os dispositivos de medida volumétricos são feitos de vidro, que felizmente têm um pequeno coeficiente de expansão. Conseqüentemente, as variações no volume de um recipiente de vidro, com a temperatura, não precisam ser consideradas no trabalho analítico corriqueiro.

O coeficiente de expansão para uma solução aquosa diluída (aproximadamente 0,025%/°C) é tal que uma variação de 5 °C tem um efeito mensurável na confiabilidade de medidas volumétricas normais.

As medidas volumétricas precisam ser relacionadas a alguma temperatura-padrão; esse ponto de referência normalmente é de 20 °C. A temperatura ambiente da maioria dos laboratórios é suficientemente próxima a 20 °C, para tornar desnecessárias as correções para a temperatura em medidas de volume de soluções aquosas. Em contraste, o coeficiente de expansão para líquidos orgânicos pode requerer correções para diferenças de temperatura de 1 °C ou menos.

Aparatos para Medidas Precisas de Volume

O volume pode ser medido de maneira confiável com uma **pipeta**, uma **bureta**, ou um **frasco volumétrico**.

O equipamento volumétrico é marcado pelo fabricante para indicar não apenas a sua forma de calibração, geralmente TD para dispensar (*to deliver*) ou TC para conter (*to contain*), como também a temperatura na qual a calibração se aplica estritamente. As pipetas e as buretas são normalmente calibradas para dispensar volumes específicos, enquanto os frascos volumétricos são calibrados para conter um dado volume.

Pipetas

As pipetas permitem a transferência de volumes exatamente conhecidos de um recipiente para outro. Tipos comuns de pipetas são mostrados na Figura 2-17; as informações relacionadas ao seu uso são dadas na Tabela 2-2. Uma pipeta **volumétrica** ou de **transferência** dispensa um volume fixo único, entre 0,5 e 200 mL. Muitas pipetas têm códigos coloridos para cada volume, para conveniência na identificação e manuseio. As **pipetas de medida** (Figura 2-17b

e c) são calibradas em unidades convenientes para permitir a liberação de qualquer volume até sua capacidade máxima, variando de 0,1 a 25 mL.

As pipetas volumétricas e graduadas são preenchidas até a marca de calibração pela abertura inferior; a maneira pela qual a transferência se completa depende do seu tipo específico. Como existe uma atração entre a maioria dos líquidos e o vidro, uma pequena quantidade de líquido costuma ficar retida na ponta da pipeta após esta ser esvaziada. Esse líquido residual nunca deve ser assoprado em uma pipeta volumétrica ou em algumas pipetas graduadas; pode ser assoprado em outros tipos de pipeta.

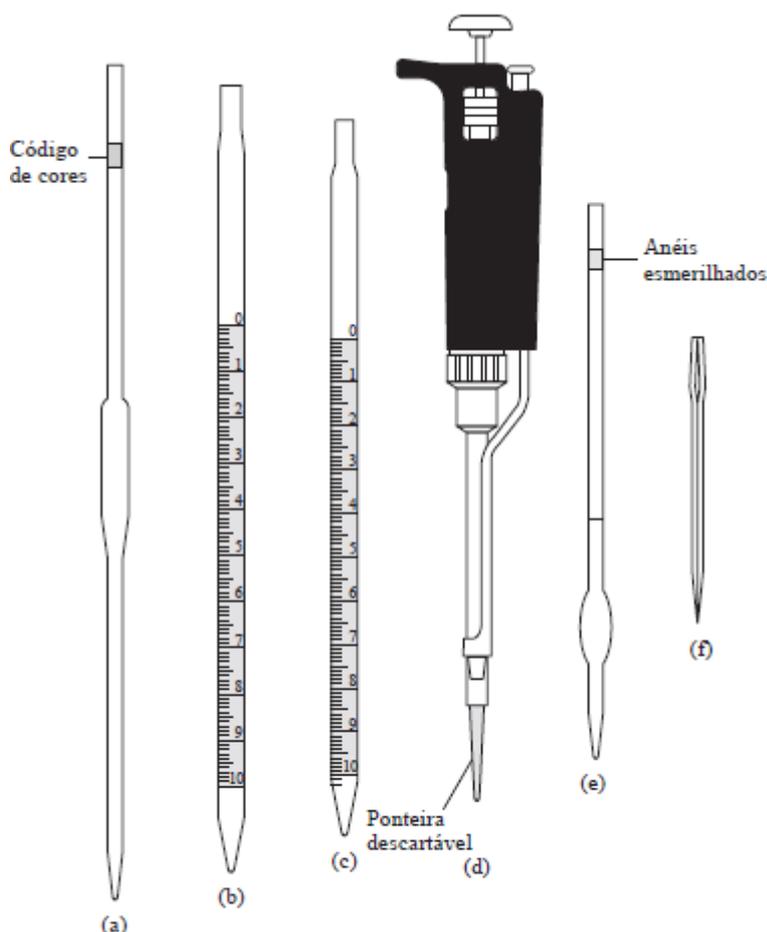


Figura 2-17 Pipetas típicas: (a) pipeta volumétrica, (b) pipeta de Mohr, (c) pipeta sorológica, (d) micropipeta Eppendorf, (e) pipeta de Ostwald-Folin e (f) pipeta lambda.

TABELA 2-2

Características de Pipetas				
Nome	Tipo de Calibração*	Função	Capacidade Disponível, mL	Tipo de Drenagem
Volumétrica	TD	Liberação de volumes fixos	1–200	Livre
Mohr	TD	Liberação de volumes variáveis	1–25	Até a menor linha de calibração
Sorológica	TD	Liberação de volumes variáveis	0,1–10	Soprar a última gota†
Sorológica	TD	Liberação de volumes variáveis	0,1–10	Até a menor linha de calibração
Ostwald-Folin	TD	Liberação de volumes fixos	0,5–10	Soprar a última gota†
Lambda	TC	Conter um volume fixo	0,001–2	Lavar com solvente adequado
Lambda	TD	Liberação de volume fixo	0,001–2	Soprar a última gota†
Eppendorf	TD	Liberação de volumes fixos ou variáveis	0,001–1	Ponteira esvaziada por deslocamento de ar

* TD, para dispensar; TC, para conter.

†Um anel fosco próximo ao topo da pipeta indica que a última gota deve ser assoprada.

As micropipetas portáteis Eppendorf (Figuras 2-17d e 2-18a) dispensam volumes ajustáveis de líquidos na faixa de microlitros. Com essas pipetas, um volume conhecido e ajustável de ar é deslocado da ponteira de plástico descartável pressionando-se o botão localizado na parte superior da pipeta até uma primeira parada. Esse botão opera um pistão provido de uma mola, que força o ar para fora da pipeta. O volume do ar deslocado pode variar em função do ajuste de um micrômetro digital localizado na parte frontal ou superior do dispositivo. A ponteira de plástico é então mergulhada no líquido e a pressão no botão, liberada, provocando a sucção do líquido para dentro da ponteira. Então a ponteira é colocada junto à parede do recipiente de coleta e o botão é novamente pressionado até a primeira parada. Após um segundo, o botão é pressionado até a segunda parada, que esvazia completamente a ponteira. A faixa de volumes e a precisão de pipetas típicas desse tipo são mostradas na margem à direita. A exatidão e precisão de pipetas automáticas dependem de alguma forma da habilidade e experiência dos operadores e, portanto, devem ser calibradas para trabalhos mais importantes.

Inúmeras pipetas *automáticas* estão disponíveis para situações que demandam o escoamento repetido de um volume específico. Além disso, as micropipetas motorizadas, controladas por computador, encontram-se disponíveis hoje em dia (ver Figura 2-18b). Esses dispositivos são programados para funcionar como pipetas, dispensadoras de múltiplos volumes, buretas e meios de diluição de amostras. O volume desejado é digitado em um teclado e exibido em um painel LCD. Um pistão motorizado dispensa o líquido. Volumes máximos variam de 10 a 2.500 L.

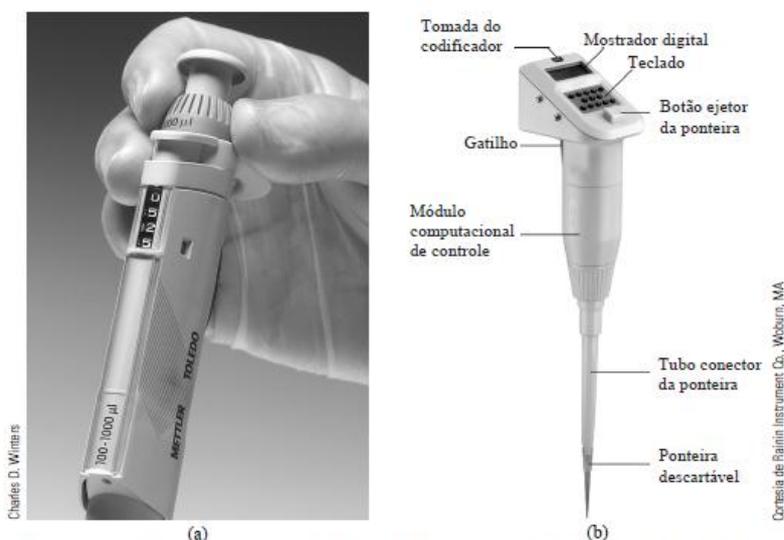


Figura 2-18 (a) Pipeta automática de volume variável, 100–1.000 μL . A 100 μL , a exatidão é de 3,0% e a precisão é de 0,6%. A 1.000 μL , a exatidão é de 0,6% e a precisão é de 0,2%. O volume é ajustado usando-se o botão, como apresentado na foto. O volume mostrado é de 525 μL . (b) Uma pipeta motorizada portátil, operada a bateria e controlada por computador.

Buretas

As buretas, assim como as pipetas graduadas, tornam possível o escoamento de qualquer volume até a capacidade máxima do dispositivo. A precisão alcançável com uma bureta é substancialmente maior que a precisão de uma pipeta.

Uma bureta consiste em um tubo calibrado para abrigo do titulante, mais uma válvula pela qual a vazão do titulante é controlada. Essa válvula é a principal fonte de diferenças entre as buretas. A válvula de pinça mais simples é composta por uma bolinha de vidro finamente

ajustada, colocada em um tubo de borracha curto, que conecta a bureta e sua ponteira (Figura 2-19a); o líquido escoar pela conta de vidro apenas quando o tubo é deformado.

Uma bureta equipada com uma torneira de vidro depende do uso de um lubrificante aplicado entre as superfícies esmerilhadas da torneira e do cilindro para uma vedação bem eficiente. Algumas soluções, notadamente de bases, provocam o emperramento da torneira quando permanecem na bureta por longos períodos; portanto, uma limpeza completa é necessária após sua utilização. As válvulas feitas em Teflon são encontradas comumente; essas válvulas não são afetadas pelos reagentes mais comuns e não requerem o uso de um lubrificante (Figura 2-19b).

Frascos Volumétricos

Os frascos volumétricos são fabricados com capacidades que variam de 5 mL a 5 L e são geralmente calibrados para conter um volume específico quando preenchidos até uma linha gravada no gargalo do frasco. Eles são utilizados para a preparação de soluções-padrão e para a diluição de amostras, a volumes fixos, antes da tomada de alíquotas com uma pipeta. Alguns também são calibrados para dispensar certos volumes; estes são distinguidos prontamente devido à presença de duas linhas de referência localizadas no gargalo. Se a dispensa do volume indicado for desejada, o frasco é preenchido até a linha superior.

Utilização de Equipamentos Volumétricos

A marcação de volumes é realizada pelo fabricante nos equipamentos volumétricos limpos. O mesmo grau de limpeza é necessário, no laboratório, se essas marcas devem manter-se fiéis a seu valor indicado. Somente superfícies limpas de vidro formam um filme uniforme de líquido após um escoamento. A sujeira ou a gordura provocam rupturas nesse filme; a presença de rupturas é uma indicação certa de uma superfície suja.

Limpeza

Um breve banho em uma solução de detergente morna é normalmente suficiente para remover a gordura e a sujeira, responsáveis por rupturas do filme de água. Os banhos prolongados devem ser evitados, porque uma área áspera ou anel áspero tende a se formar na interface detergente/ar. Esse anel não pode ser removido, provocando a quebra do filme e tornando o equipamento inútil.

Após a limpeza, o aparato precisa ser completamente enxaguado com água de torneira e então com três ou quatro porções de água destilada. Raramente é necessário secar um material volumétrico.

Evitando a Paralaxe

A superfície superior de um líquido confinado em um tubo estreito exibe uma curvatura característica, ou **menisco**. É uma prática comum o uso da base do menisco como ponto de referência na calibração e na utilização de equipamentos volumétricos. Esse mínimo pode ser estabelecido mais exatamente segurando-se um cartão opaco, ou um pedaço de papel, atrás da graduação do equipamento (Figura 2-21).

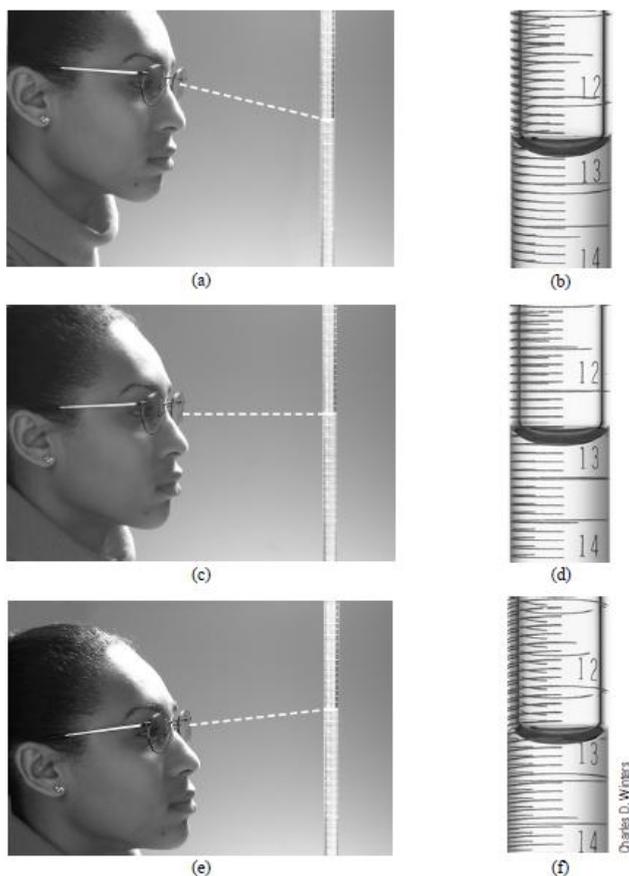


Figura 2-21 Leitura de uma bureta. (a) A estudante olha a bureta de uma posição acima da linha perpendicular a ela e faz uma leitura (b) de 12,58 mL. (c) A estudante olha a bureta de uma posição perpendicular a ela e faz uma leitura (d) de 12,62 mL. (e) A estudante olha a bureta de uma posição abaixo da linha perpendicular a ela e faz uma leitura (f) de 12,67 mL. Para se evitar o problema da paralaxe, as leituras da bureta devem ser feitas consistentemente sobre a linha perpendicular a ela, como mostrado em (c) e (d).

Na leitura de volumes, o olho precisa estar no nível da superfície do líquido, para se evitar o erro devido à **paralaxe**, uma condição que faz que o volume pareça menor que seu valor verdadeiro, se o menisco for visto de cima, e maior, se o menisco for visto de baixo.

Instruções para Uso de uma Pipeta

As seguintes instruções são especificamente apropriadas para as pipetas volumétricas, mas podem ser modificadas para a utilização com outros tipos de pipetas. O líquido é sugado para o interior da pipeta pela aplicação de um pequeno vácuo. *A boca jamais deve ser utilizada para a sucção por causa do risco de ingestão acidental do líquido que está sendo pipetado.* Em vez disso, um bulbo de sucção de borracha (Figura 2-22a), ou um tubo de borracha conectado a um sistema de vácuo, deve ser empregado.

Medida de uma Alíquota

Utilize um bulbo de borracha para aspirar um pequeno volume do líquido a ser amostrado para dentro da pipeta e molhe completamente toda a sua superfície interior. Repita essa etapa com *pelo menos* duas porções adicionais. Então, encha cuidadosamente a pipeta até um nível acima da marca da graduação. Rapidamente, substitua o bulbo pelo *dedo indicador* para interromper o escoamento do líquido. Esteja certo de que não haja bolhas no interior do líquido ou espuma em sua superfície. Incline ligeiramente a pipeta e limpe qualquer líquido aderido ao seu exterior. Toque a ponta da pipeta na parede de um frasco de vidro (*não* o recipiente para o qual a alíquota será transferida) e, vagarosamente, deixe que o nível do líquido diminua liberando parcialmente o dedo indicador (Nota 1). Cesse o escoamento assim que a base do menisco coincidir exatamente com a marca graduada. Então coloque a pipeta bem dentro do frasco coletor e deixe o líquido escoar. Quando o escoamento cessar, descansa a ponta da pipeta contra a parede interna do frasco por pelo menos dez segundos. Finalmente,

retire a pipeta com um movimento em rotação para remover qualquer líquido aderido à sua ponta. *O pequeno volume remanescente dentro da ponta de uma pipeta volumétrica não deve ser assoprado ou enxaguado para dentro do frasco coletor* (Nota 2).

Notas

1. O líquido pode ser mantido sob um nível constante com maior facilidade se o dedo indicador estiver *ligeiramente* úmido. A umidade excessiva torna o controle impossível.
2. Enxágüe a pipeta completamente após seu uso.

Preenchimento

Tenha a certeza de que a torneira esteja fechada. Adicione 5 a 10 mL do titulante e, cuidadosamente, gire a bureta para molhar seu interior completamente. Deixe o líquido escoar pela ponta da bureta. *Repita esse procedimento pelo menos mais duas vezes*. Em seguida, encha a bureta bem acima da marca zero. Libere a ponta de bolhas de ar girando rapidamente a torneira e permitindo que pequenas quantidades do titulante sejam escoadas. Finalmente, baixe o nível do líquido bem próximo ou um pouco abaixo da marca zero. Deixe o filme drenar (± 1 min) e então registre a leitura do volume inicial, estimando-o o mais próximo de 0,01 mL.

TITULAÇÃO

A Figura 2-23 ilustra o método preferido para a manipulação de uma torneira; quando você posiciona sua mão como mostrado, seu apoio na torneira tende a mantê-la firmemente fixa. Certifique-se de que a ponta da bureta esteja bem dentro do frasco de titulação. Introduza o titulante em incrementos de cerca de 1 mL. Gire (ou agite) constantemente para garantir uma mistura completa. Diminua o tamanho dos incrementos à medida que a titulação avança; adicione o titulante gota a gota nas proximidades do ponto final (Nota 2). Quando parecer que apenas mais algumas gotas são necessárias para se atingir o ponto final, enxágüe as paredes do recipiente (Nota 3). Deixe o titulante drenar da parede interna da bureta (pelo menos 30 segundos) até completar a titulação. Então, anote o volume final, novamente o mais próximo de 0,01 mL.

Notas

1. Quando não estão familiarizados com uma titulação em particular, muitos analistas preparam uma amostra extra. Nenhum cuidado é tomado com sua titulação, uma vez que sua função é revelar a natureza do ponto final e fornecer uma estimativa grosseira de quanto titulante se faz necessário. Esse sacrifício deliberado de uma amostra frequentemente resulta em uma economia global de tempo.
2. Incrementos menores que uma gota podem ser adicionados permitindo-se a formação de uma gota na ponta da bureta e então tocando a ponta na parede do frasco. Essa gota parcial é combinada com a totalidade do líquido como exposto na Nota 3.
3. Em vez de ser enxaguado, ao se aproximar do final da titulação, o frasco pode ser inclinado e girado para que todo o líquido agregue alguma gota aderida à superfície interna do frasco.

Instruções para Uso de Frascos Volumétricos

Antes de ser colocados em uso, os frascos volumétricos precisam ser lavados com detergente e enxaguados completamente. Apenas raramente eles precisam ser secos. Se necessário, no

entanto, a secagem é mais bem realizada prendendo-se o frasco na posição invertida. A inserção de um tubo de vidro conectado a uma linha de vácuo acelera o processo.

Pesagem Direta em Frasco Volumétrico

A preparação direta de soluções-padrão requer a introdução de uma massa conhecida do soluto no frasco volumétrico. A utilização de um funil para sólidos (“barquinha”) minimiza a possibilidade de perda do sólido durante a transferência. Enxágüe o funil perfeitamente; recolha a água das lavagens no frasco volumétrico.

O procedimento anterior pode não ser apropriado se for necessário o aquecimento para a dissolução do soluto. Em vez disso, pese o sólido em um béquer ou outro recipiente, adicione o solvente, aqueça para dissolver o soluto e deixe a solução esfriar até a temperatura ambiente. Transfira essa solução quantitativamente para o frasco volumétrico, como descrito na próxima seção.

Transferência Quantitativa de Líquidos para um Frasco Volumétrico

Insira um funil no gargalo do frasco volumétrico; use um bastão de vidro para direcionar o fluxo de líquido do béquer para o funil. Com o bastão, retire a última gota de líquido do béquer. Enxágüe o bastão e o interior do béquer com água destilada e transfira as águas de lavagem para o frasco volumétrico, como antes. Repita o processo de enxágüe *pele menos* mais duas vezes.

Diluição até a Marca

Após o soluto ter sido transferido, encha o frasco até a metade e agite o conteúdo para apressar a dissolução. Adicione mais solvente e em seguida misture bem. Leve o líquido quase até a marca e deixe drenar por algum tempo (≈ 1 min); em seguida, use um gotejador para fazer qualquer adição final necessária do solvente (ver nota a seguir). Tampe o frasco com firmeza e inverta-o repetidamente para garantir a completa mistura. Transfira o conteúdo para um frasco de armazenamento que esteja seco ou que tenha sido enxaguado com várias pequenas porções da solução do frasco volumétrico.

Nota

Se, como acontece algumas vezes, o nível do líquido exceder a marca de calibração, a solução pode ser aproveitada, corrigindo-se para o excesso de volume. Use uma fita adesiva para marcar a posição do menisco. Após o frasco ter sido esvaziado, preencha-o com água de novo, cuidadosamente, até a marca do fabricante. Use uma bureta para determinar o volume adicional necessário para encher o frasco até que o menisco esteja na marca da fita colada. Esse volume precisa ser adicionado ao volume nominal do frasco quando a concentração da solução for calculada.

Cálculos Empregados na Química Analítica

O Mol

O **mol** é a unidade SI para a quantidade de espécies químicas. Está sempre associado com a fórmula química e representa o número de Avogadro ($6,022 \times 10^{23}$) de partículas representadas por aquela fórmula. A **massa molar** (M) de uma substância é a massa em

gramas de 1 mol da substância. Massas molares são calculadas pela soma das massas atômicas de todas as substâncias que estão contidas na fórmula química.

Por exemplo, a massa molar do formaldeído, CH₂O, é

$$M_{\text{CH}_2\text{O}} = \frac{1 \text{ mol C}}{\text{mol CH}_2\text{O}} \times \frac{12,0 \text{ g}}{\text{mol C}} + \frac{2 \text{ mol H}}{\text{mol CH}_2\text{O}} \times \frac{1,0 \text{ g}}{\text{mol H}} + \frac{1 \text{ mol O}}{\text{mol CH}_2\text{O}} \times \frac{16,0 \text{ g}}{\text{mol O}} = 30,0 \text{ g/mol CH}_2\text{O}$$

e para a glicose, C₆H₁₂O₆, é

$$M_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} = \frac{6 \text{ mol C}}{\text{mol C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} \times \frac{12,0 \text{ g}}{\text{mol C}} + \frac{12 \text{ mol H}}{\text{mol C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} \times \frac{1,0 \text{ g}}{\text{mol H}} + \frac{6 \text{ mol O}}{\text{mol C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} \times \frac{16,0 \text{ g}}{\text{mol O}} = 180,0 \text{ g/mol C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$$

Assim, 1 mol de formaldeído tem uma massa de 30,0 g e 1 mol de glicose tem uma massa de 180,0 g.

O Milimol

Algumas vezes é mais conveniente fazer os cálculos com milimols (mmol) do que com o mol; o milimol é 1/1.000 do mol. A massa em gramas de um milimol, a massa milimolar (mM), também é 1/1.000 da massa molar.

SOLUÇÕES E SUAS CONCENTRAÇÕES

Concentrações de Soluções

Os químicos expressam as concentrações de espécies em solução de várias maneiras. As mais importantes são descritas nesta seção.

Concentração Molar

A **concentração molar** c_X de uma solução contendo a espécie química X é dada pelo número de mols da espécie que está contida em 1 L de solução (*e não em 1 L do solvente*). A unidade da concentração molar é a **molaridade** 1, M, que tem as dimensões mol L⁻¹. A molaridade também expressa o número de milimols de um soluto por mililitro de solução.

Concentração Molar Analítica

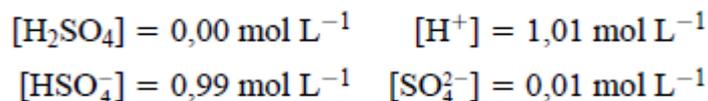
A **concentração molar analítica** de uma solução fornece o número *total* de mols de um soluto em 1 L de solução (ou o número total de milimols em 1 mL). Isto é, a molaridade analítica específica a receita pela qual a solução pode ser preparada. Por exemplo, uma solução de ácido sulfúrico que tem uma concentração analítica de 1,0 mol L⁻¹ pode ser preparada pela dissolução de 1,0 mol, ou 98 g, de H₂SO₄ em água, diluindo para exatamente 1,0 L.

Concentração Molar de Equilíbrio

A **concentração molar de equilíbrio** expressa a concentração molar de uma espécie em particular, em uma solução, no equilíbrio. Para determinar a concentração molar de uma espécie, é necessário conhecer como o soluto se comporta quando é dissolvido em um solvente. Por exemplo, a concentração molar da espécie do H₂SO₄ em uma solução, com uma concentração analítica de 1,0 mol L⁻¹ é 0,0 mol L⁻¹ porque o ácido sulfúrico está totalmente dissociado em uma mistura dos íons H⁺, HSO₄⁻ e SO₄²⁻; essencialmente nenhuma molécula de

H₂SO₄ está presente na solução. As concentrações de equilíbrio, e desta forma as concentrações molares das espécies, desses três íons são 1,01, 0,99 e 0,01 mol L⁻¹, respectivamente.

As concentrações molares de equilíbrio são freqüentemente simbolizadas colocando-se colchetes ao redor da fórmula química da espécie, assim para nossa solução de H₂SO₄, com uma concentração analítica de 1,0 mol L⁻¹, podemos escrever



Concentração Porcentual

Com freqüência os químicos expressam concentrações em termos de porcentagem (partes por cem). Infelizmente, essa prática pode ser uma fonte de ambigüidade, pois a composição porcentual de uma solução pode ser expressa de várias maneiras. Três métodos comuns são:

$$\begin{aligned} \text{porcentual em massa (m/m)} &= \frac{\text{massa do soluto}}{\text{massa da solução}} \times 100\% \\ \text{porcentual em volume (m/v)} &= \frac{\text{volume do soluto}}{\text{volume da solução}} \times 100\% \\ \text{porcentual em massa/volume (m/v)} &= \frac{\text{massa do soluto, g}}{\text{volume de solução, mL}} \times 100\% \end{aligned}$$

◀ Porcentual em massa é às vezes chamado porcentual em peso, e abreviado como p/p.

Note que o denominador em cada uma das expressões refere-se à *solução*, em vez do solvente. Observe também que as duas primeiras expressões não dependem das unidades empregadas (contanto, obviamente, que haja consistência entre o numerador e o denominador). Na terceira expressão, as unidades precisam ser definidas, uma vez que o numerador e o denominador têm diferentes unidades, que não podem ser canceladas.

Das três expressões, apenas o porcentual em massa tem a virtude de ser independente da temperatura.

O porcentual em massa é freqüentemente empregado para expressar a concentração de reagentes aquosos comerciais. Por exemplo, o ácido nítrico é vendido como uma solução a 70%, o que significa que o reagente contém 70 g de HNO₃ por 100 g de solução.

O porcentual em volume é comumente usado para especificar a concentração de um soluto preparado pela diluição de um composto líquido puro em outro líquido. Por exemplo, uma solução aquosa de metanol a 5% descreve *geralmente* uma solução preparada pela diluição de 5,0 mL de metanol puro em água suficiente para perfazer 100 mL.

O porcentual em massa/volume é geralmente empregado para indicar a composição de soluções aquosas diluídas de reagentes sólidos. Por exemplo, o nitrato de prata a 5% aquoso normalmente refere-se a uma solução preparada pela dissolução de 5 g de nitrato de prata em água suficiente para perfazer 100 mL de solução.

Para evitar incertezas, sempre especifique explicitamente o tipo de composição porcentual que está em discussão. Se essa informação inexistir, o usuário precisa decidir intuitivamente qual dos vários tipos está envolvido. O erro potencial resultante de uma opção incorreta é considerável. Por exemplo, uma solução de hidróxido de sódio comercial a 50% (m/m) contém 763 g do reagente por litro, o que corresponde a 76,3% (m/v) de hidróxido de sódio.

Razões de Volumes Solução-Diluyente

A composição de uma solução diluída é especificada, algumas vezes, em termos do volume de uma solução mais concentrada e do volume do solvente usado na sua diluição. O volume do primeiro é separado daquele do último por dois pontos. Assim, uma solução de HCl 1:4 contém quatro volumes de água para cada volume de ácido clorídrico concentrado. Esse método de notação é freqüentemente ambíguo, uma vez que a concentração da solução original não é sempre óbvia para o leitor. Mais do que isto, sob certas circunstâncias 1:4 significa diluir um volume com três volumes. Em função dessas incertezas, você deve evitar o uso das razões solução-diluyente.

Densidade e Gravidade Específica de Soluções

Densidade e gravidade específica são termos muitas vezes encontrados na literatura analítica. A **densidade** de uma substância é a sua massa por unidade de volume, enquanto sua **gravidade específica** é a razão da sua massa e da massa de um volume igual de água a 4 °C. A densidade apresenta unidades de quilogramas por litro ou miligramas por mililitro no sistema métrico. A gravidade específica é adimensional e, assim sendo, não está vinculada a qualquer sistema específico de unidades. Por essa razão, a gravidade específica é largamente utilizada na descrição de itens comerciais.

Uma vez que a densidade da água é aproximadamente 1,00 g/mL e como empregamos o sistema métrico em todo este livro, a densidade e a gravidade específica são usadas com o mesmo significado. As gravidades específicas de alguns ácidos e bases concentrados são fornecidas na Tabela 4-3.

TABELA 4-3

Gravidades Específicas de Ácidos e Bases Comerciais Concentrados

Reagente	Concentração, % (m/m)	Gravidade Específica
Ácido acético	99,7	1,05
Amônia	29,0	0,90
Ácido clorídrico	37,2	1,19
Ácido fluorídrico	49,5	1,15
Ácido nítrico	70,5	1,42
Ácido perclórico	71,0	1,67
Ácido fosfórico	86,0	1,71
Ácido sulfúrico	96,5	1,84

Amostragem

AMOSTRAS E MÉTODOS ANALÍTICOS

Tipos de Amostras e Métodos

Os métodos analíticos podem ser classificados de muitas formas diferentes. Às vezes distinguimos um método de identificação de espécies, um método qualitativo, de um que determina a quantidade de um constituinte, uma análise quantitativa. Os métodos quantitativos, como discutidos na Seção 1B, são classificados tradicionalmente como gravimétricos, volumétricos ou instrumentais. Outra maneira de se distinguir os métodos baseia-se na dimensão da amostra e nos níveis dos constituintes.

Dimensão da Amostra

A dimensão da amostra é muitas vezes utilizada para classificar o tipo de análise realizada. Como mostrado na Figura 8-1, o termo **macroanálise** é empregado para as amostras com massa superior a 0,1 g. Uma **semimicroanálise** é realizada em uma amostra na faixa de 0,01 a 0,1 g, enquanto as amostras para uma **microanálise** estão na faixa entre 10⁻⁴ e 10⁻² g. Para amostras cuja massa é menor que 10⁻⁴ g, algumas vezes o termo **ultramicroanálise** é empregado.

A partir da classificação contida na Figura 8-1, vemos que a análise de uma amostra de 1 g de solo utilizada para a determinação de um possível poluente poderia ser chamada macroanálise, ao passo que a análise de 5 mg de um pó suspeito de ser uma droga ilegal poderia ser uma microanálise. Um laboratório analítico típico manuseia

amostras que variam da dimensão macro para a micro e até mesmo para a dimensão ultramicro. As técnicas empregadas para manusear amostras muito pequenas são bastante diferentes daquelas usadas para tratar macroamostras.

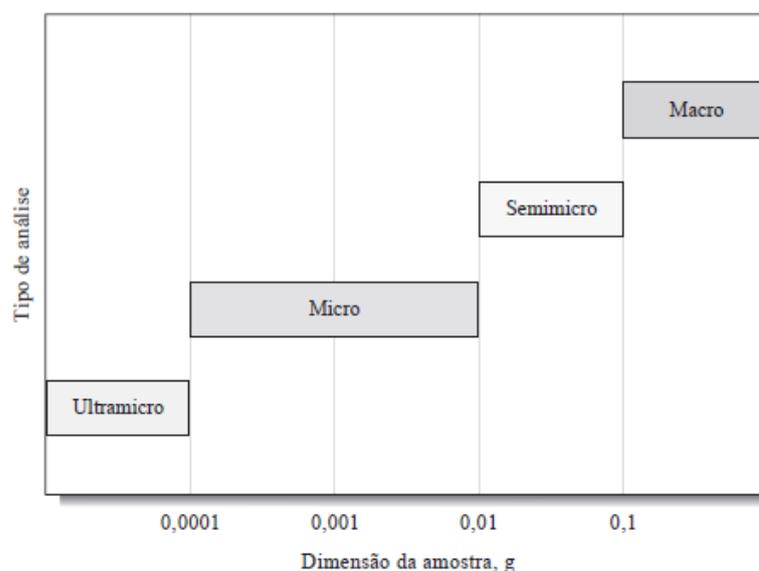


Figura 8-1 Classificação dos analitos pela dimensão da amostra.

Tipos de Constituintes

Os constituintes determinados em um procedimento analítico podem abranger uma enorme faixa de concentração. Em alguns casos, os métodos analíticos são usados para determinar constituintes **majoritários**.

Esses constituintes estão presentes na faixa de peso relativo entre 1% e 100%. Muitos dos procedimentos gravimétricos e alguns volumétricos, que serão discutidos na Parte III, constituem exemplos de determinações de constituintes majoritários. Como mostrado na Figura 8-2, as espécies existentes na faixa de 0,01% a 1% são geralmente denominadas **constituintes minoritários**, enquanto aquelas presentes em quantidades entre 100 ppm (0,01%) e 1 ppb são chamadas **constituintes traço**. Os componentes existentes em quantidades menores que 1 ppb são normalmente considerados como sendo **constituintes ultratraço**.

As determinações de Hg na faixa de ppb a ppm em amostras de 1 mL (± 1 mg) de água de rio podem ser consideradas uma microanálise de um constituinte traço. As determinações de constituintes traço e ultratraço são particularmente complexas devido à presença de interferentes e contaminações potenciais.

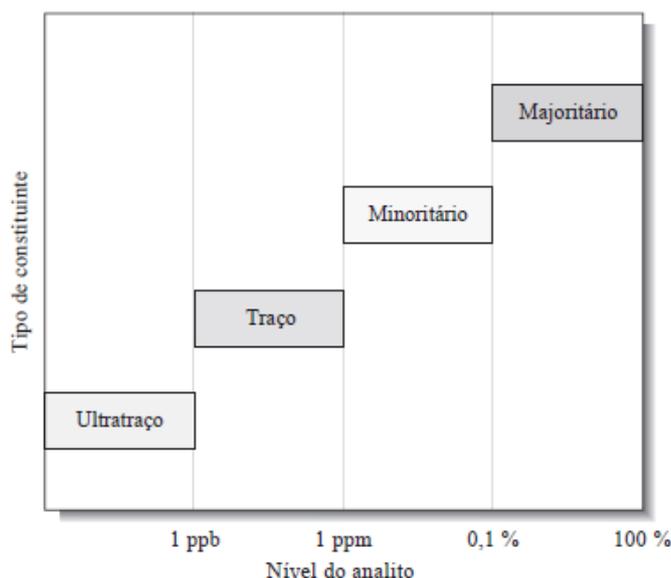


Figura 8-2 Classificação dos tipos de constituintes pelo nível do analito.

Em casos extremos, as determinações devem ser conduzidas em salas especiais, que são mantidas meticulosamente limpas e livres de poeira e outros contaminantes. Um problema geral em procedimentos envolvendo constituintes traço é que a confiabilidade dos resultados geralmente decresce drasticamente com a diminuição do nível do analito.

Amostras Reais

A análise de amostras reais é complicada devido ao efeito da matriz da amostra. A matriz pode conter espécies que têm propriedades químicas similares às do analito. Essas espécies podem reagir com os mesmos reagentes, tal como o analito, ou podem provocar uma resposta instrumental que não pode ser facilmente distinguida daquela do analito. Esses efeitos interferem na determinação do analito. Se essas interferências são provocadas por espécies estranhas

contidas na matriz, então freqüentemente são chamadas **efeitos de matriz**. Esses efeitos podem ser induzidos não apenas pela amostra, como também por reagentes e solventes empregados no preparo da amostra para a determinação. A composição da matriz que contém o analito pode variar com o tempo, como no caso em que os materiais perdem água por desidratação, ou sofrem reações fotoquímicas durante seu armazenamento.

AMOSTRAGEM E MANUSEIO DA AMOSTRA

Uma análise química é freqüentemente realizada em apenas uma pequena fração do material cuja composição seja de interesse. É claro, a composição dessa fração precisa refletir tão proximamente quanto possível a composição total do material, se for esperado que os resultados tenham algum valor. O processo pelo qual uma fração representativa é coletada é denominado **amostragem**. Muitas vezes, a amostragem é a etapa mais difícil de todo o processo analítico e a que limita a exatidão do procedimento. Essa afirmação é particularmente verdadeira quando o material a ser analisado for constituído por um grande volume de um líquido não homogêneo, assim como um lago, ou um sólido não homogêneo, como um minério, um solo ou um pedaço de um tecido animal.

A amostragem para uma análise química envolve, necessariamente, a estatística, uma vez que serão tiradas conclusões acerca de uma quantidade muito maior do material a partir de uma análise que envolve uma pequena amostra de laboratório, examinando um número finito de itens retirados de uma população. A partir da observação da amostra, usamos ferramentas estatísticas, tais como a média e o desvio padrão, para tirar conclusões sobre a população. A literatura sobre a amostragem é extensiva; forneceremos apenas uma breve introdução nesta seção.

Obtenção de uma Amostra Representativa

O processo de amostragem precisa assegurar que os itens escolhidos sejam representativos de todo o material ou população. Aqui, os itens escolhidos para análise são muitas vezes chamados **unidades de amostragem** ou **incrementos de amostragem**. Por exemplo, nossa população pode ser de 100 moedas e podemos desejar conhecer a concentração média de chumbo na coleção de moedas. Nossa amostra deve ser composta por cinco moedas. Cada moeda é uma unidade de amostragem ou um incremento. No contexto estatístico, a amostra corresponde a várias pequenas partes tiradas de partes diferentes de todo o material. Para evitar confusão, geralmente os químicos chamam a coleção de unidades de amostragem ou os incrementos de amostragem de **amostra bruta**.

Para as análises realizadas no laboratório, a amostra bruta é normalmente reduzida em tamanho para uma quantidade de material homogêneo para tornar-se a **amostra de laboratório**. Em alguns casos, como os de amostragem de pós, líquidos e gases, não temos itens obviamente discretos. Esses materiais podem não ser homogêneos e ser constituídos em partículas microscópicas de composições diferentes ou, no caso de líquidos, zonas onde as concentrações diferem. Com esses materiais, podemos garantir a representatividade da amostra obtendo nossos incrementos a partir de diferentes regiões de todo o material. Estatisticamente, os objetivos do processo de amostragem são:

1. Obter um valor médio que seja uma estimativa sem tendências da média da população. Esse objetivo pode ser atingido apenas se todos os membros da população tiverem uma probabilidade igual de estarem incluídos na amostra.

2. Obter uma variância que seja uma estimativa sem vieses da variância da população, para que os limites de confiança válidos para a média possam ser encontrados e vários testes de hipóteses possam ser aplicados.

Esse objetivo pode ser alcançado apenas se toda amostra possível puder ser igualmente coletada.

Ambos os objetivos requerem a obtenção de uma **amostra aleatória**. Aqui, o termo aleatório não sugere que as amostras sejam escolhidas de uma maneira casual. Em vez disso, um procedimento randômico é aplicado na obtenção dessa amostra. Por exemplo, considere que nossa amostra consista em 10 tabletes farmacêuticos a serem tirados de 1.000 tabletes de uma linha de produção. Uma maneira de garantir uma amostra aleatória é escolher os tabletes a serem testados a partir de uma tabela com números aleatórios. Isso pode ser convenientemente gerado a partir de uma tabela de números aleatórios ou a partir de uma planilha de cálculo, como mostrado na Figura 8-5. Aqui, designaríamos um número de 1 a 1.000 para cada tablete e usaríamos os números escolhidos aleatoriamente exibidos na coluna C da planilha, retirando para análise os tabletes 37, 71, 171, e assim por diante.

A Amostra Bruta

Idealmente, a amostra bruta é uma réplica em miniatura da massa inteira do material a ser analisado. Deve corresponder ao todo do material em sua composição química e, se composto por partículas, na distribuição do tamanho das partículas.

Amostragem de Soluções Homogêneas de Líquidos e Gases

Para soluções de líquidos ou gases, a amostra bruta pode ser relativamente pequena, uma vez que ordinariamente a não homogeneidade ocorre em nível molecular. Quando possível, o líquido ou gás a ser analisado deve ser agitado imediatamente antes da amostragem para assegurar que a amostra bruta seja homogênea. Com grandes volumes de soluções, essa mistura pode ser impossível; então é melhor amostrar várias porções do recipiente com um “coletor de amostras”, um frasco que pode ser aberto e preenchido em qualquer local desejado da solução. Esse tipo de amostragem é importante, por exemplo, na determinação de constituintes de líquidos expostos à atmosfera.

Com o advento de sensores portáteis, em anos recentes, tem-se tornado comum levar o laboratório à amostra em vez de levar a amostra para o laboratório. A maioria dos sensores, entretanto, mede apenas concentrações locais e não determina a média ou é sensível a concentrações remotas.

No controle de processo e outras aplicações, as amostras de líquidos são coletadas das correntes em fluxo. É necessário ter cuidado para que a amostra coletada represente uma fração constante do fluxo total e que todas as porções da corrente sejam amostradas.

Os gases podem ser amostrados por vários métodos. Em alguns casos, um saco de amostragem é simplesmente aberto e preenchido com o gás; em outros, os gases podem ser absorvidos em um líquido ou adsorvidos na superfície de um sólido.

Amostragem de Sólidos Particulados

Muitas vezes é difícil obter uma amostra aleatória a partir de um material particulado. A amostragem aleatória pode ser mais bem realizada enquanto o material está sendo transferido.

Os dispositivos mecânicos têm sido desenvolvidos especialmente para o manuseio de muitos tipos de materiais particulados.

Amostragem de Metais e Ligas

As amostras de metais e ligas são obtidas por meio de limalhas, moagem ou perfuração. Em geral, não é seguro considerar que pedaços de um metal removido da superfície sejam representativos do todo, então os materiais sólidos do interior também precisam ser amostrados. No caso de alguns materiais, uma amostra representativa pode ser obtida serrando-se o material em intervalos aleatórios e coletando o pó residual como amostra. Alternativamente, o material pode ser perfurado, novamente a distâncias espaçadas aleatoriamente, com o material removido pela perfuração sendo coletado como amostra; a broca deve perfurar totalmente o bloco ou metade da espessura em cada um dos lados opostos. O material pode ser quebrado e misturado ou ainda fundido conjuntamente em um cadinho especial feito de grafite. Muitas vezes pode-se obter uma amostra granular vertendo-se o fundido em água destilada.

Preparação de uma Amostra de Laboratório

Para os sólidos não homogêneos, a amostra bruta pode ser pesada na faixa de centenas de gramas até quilogramas, ou mais; portanto, torna-se necessária a redução da amostra bruta para uma amostra de laboratório finamente moída e homogênea, pesando no máximo algumas centenas de gramas. Como apresentado na Figura 8-6, esse processo envolve um ciclo de operações que inclui esmagar e moer, peneirar, misturar e dividir a amostra (normalmente em metades) para reduzir seu peso.

Métodos Titulométricos

Os métodos titulométricos incluem um amplo e poderoso grupo de procedimentos quantitativos baseados na medida da quantidade de um reagente de concentração conhecida que é consumida pelo analito.

A **titulometria volumétrica** envolve a medida de volume de uma solução de concentração conhecida necessária para reagir essencial e completamente com o analito.

A **titulometria gravimétrica** difere unicamente em relação ao fato de que a massa do reagente é medida em vez do seu volume.

Na **titulometria coulométrica**, o “reagente” é uma corrente elétrica direta constante de grandeza conhecida que consome o analito. Nesse caso, o tempo requerido (e assim a carga total) para completar a reação eletroquímica é medido.

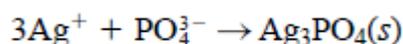
Este capítulo fornece material introdutório que se aplica a todos os tipos de métodos titulométricos de análise, empregando a titulometria de precipitação para ilustrar os vários aspectos teóricos do processo de titulação.

ALGUNS TERMOS USADOS EM TITULOMETRIA VOLUMÉTRICA

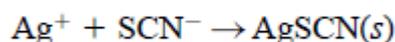
Uma **solução padrão** (ou um **titulante padrão**) refere-se a um reagente de concentração conhecida que é usado para se fazer uma análise volumétrica. Uma **titulação** é realizada pela lenta adição de uma solução padrão de uma bureta, ou outro aparelho dosador de líquidos, a uma solução de analito até que a reação entre os dois seja julgada completa.

O volume, ou massa, de reagente necessário para completar a titulação é determinado pela diferença entre as leituras inicial e final. Uma titulação volumétrica é descrita na Figura 13-1.

Às vezes é necessário adicionar um excesso de titulante padrão e então determinar a quantidade excedente por **retrotitulação** com um segundo titulante padrão. Por exemplo, a quantidade de fosfato na amostra pode ser determinada pela adição de excesso medido de nitrato de prata padrão a uma solução da amostra, a qual leva à formação de um fosfato de prata insolúvel:



O excesso de nitrato de prata é então retrotitulado com uma solução padrão de tiocianato de potássio:



Nesse caso, a quantidade de nitrato de prata é quimicamente equivalente à quantidade de fosfato mais a quantidade de tiocianato usada para a retrotitulação.

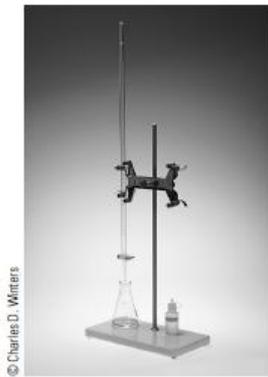
Pontos de Equivalência e Pontos Finais

O **ponto de equivalência** em uma titulação é um ponto teórico alcançado quando a quantidade adicionada de titulante é quimicamente equivalente à quantidade de analito na amostra. Por exemplo, o ponto de equivalência na titulação de cloreto de sódio com nitrato de prata ocorre exatamente depois da adição de 1 mol de íons prata para cada mol de íon cloreto na amostra. O ponto de equivalência na titulação do ácido sulfúrico com hidróxido de sódio é alcançado após a introdução de 2 mols de base para cada mol de ácido.

FIGURA 13-1

FIGURA 13-1

229



© Charles D. Winters

Arranjo típico para a realização de uma titulação. O aparelho consiste em uma bureta, um suporte de bureta com base de porcelana para fornecer um fundo apropriado para se ver as alterações do indicador, e um frasco Erlenmeyer de boca larga contendo um volume precisamente conhecido da solução a ser titulada. A solução é normalmente transferida para o frasco utilizando-se uma pipeta, como mostra a Figura 2-22.



© Charles D. Winters

Detalhe da graduação de uma bureta. Normalmente a bureta é preenchida com uma solução titulante dentro de 1 ou 2 mL da posição zero do topo. O volume inicial da bureta pode ser visualizado com o valor mais próximo dentro de $\pm 0,01$ mL. O ponto de referência no menisco e a posição apropriada do olho para a leitura são descritos na Figura 2-21.



© Charles D. Winters

Antes do começo da titulação. A solução a ser titulada, de um ácido neste exemplo, é colocada no frasco e o indicador é adicionado, como pode ser visto na foto. O indicador nesse caso é a fenolftaleína, que se converte na cor rosa em soluções básicas.



© Charles D. Winters

Durante a titulação. O titulante é adicionado ao frasco com a agitação até que a cor do indicador torne-se persistente. No início da titulação, o titulante pode ser adicionado um pouco mais rapidamente, mas, quando se aproxima do ponto final, são acrescentadas porções cada vez menores; no ponto final, menos da metade de uma gota de titulante pode causar uma alteração da cor.



© Charles D. Winters

Ponto final da titulação. O ponto final da titulação pode ser alcançado quando persistir uma cor perceptível levemente rósea da fenolftaleína. O frasco da esquerda revela uma titulação com menos da metade de uma gota antes do ponto final; o frasco do meio indica o ponto final. A leitura final da bureta é feita nesse ponto, e o volume da base transferida na titulação é calculado a partir da diferença entre as leituras inicial e final na bureta. O frasco da direita mostra o que acontece quando um leve excesso de base é adicionado à mistura de titulação. A solução se torna rosa-escura, e o ponto final foi excedido. Na ilustração colorida 9 (ver caderno colorido), a variação de cor no ponto final é muito mais fácil de se ver do que na versão em preto-e-branco.

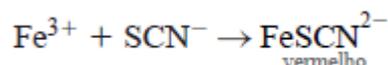
Figura 13-1 O processo da titulação.

Não podemos determinar o ponto de equivalência de uma titulação experimentalmente. Em vez disso, podemos apenas estimar sua posição pela observação de algumas variações físicas associadas com a condição de equivalência. Essa alteração é chamada **ponto final** da titulação.

Todo esforço é feito para se assegurar que qualquer diferença de massa ou volume entre o ponto de equivalência e o ponto final seja pequena. Entretanto, essas diferenças existem como resultado da inadequação das alterações físicas e da nossa habilidade em observá-las. A diferença no volume ou massa entre o ponto de equivalência e o ponto final é o **erro de titulação**.

Os **indicadores** são freqüentemente adicionados à solução de analito para produzir uma alteração física visível (o ponto final) próximo ao ponto de equivalência. As grandes alterações na concentração relativa ao analito ou ao titulante ocorrem na região do ponto de equivalência.

Essas alterações nas concentrações causam uma alteração na aparência do indicador. As alterações típicas do indicador incluem o aparecimento ou desaparecimento de uma cor, uma alteração na cor ou aparecimento e desaparecimento de turbidez. Como exemplo, o indicador usado na titulação de precipitação do íon prata com tiocianato de potássio é uma pequena quantidade de cloreto férrico, que reage como o tiocianato produzindo uma cor vermelha. A reação do indicador é



Freqüentemente usamos instrumentos para detectar os pontos finais. Esses instrumentos respondem a propriedades da solução que variam em um modo característico durante a titulação. Entre esses instrumentos estão colorímetros, turbidímetros, monitores de temperatura, refratômetros, voltímetros, medidores de correntes e medidores de condutividade.

Padrões Primários

Um **padrão primário** é um composto altamente purificado que serve como material de referência em métodos titulométricos volumétricos ou de massa. A precisão do método é criticamente dependente das propriedades desse composto. Os seguintes requisitos são importantes para um padrão primário:

1. Alta pureza. Os métodos estabelecidos para confirmar a pureza devem estar disponíveis.
2. Estabilidade à atmosfera.
3. Ausência de água de hidratação para que a composição do sólido não se altere com as variações na umidade.
4. Custo baixo.
5. Solubilidade razoável no meio de titulação.
6. Massa molar razoavelmente grande para que o erro relativo associado com a pesagem do padrão seja minimizado.

Poucos compostos preenchem ou mesmo aproximam-se desses critérios, e somente um número limitado de substâncias padrão primário está disponível comercialmente. Como consequência, os compostos menos puros são, às vezes, utilizados no lugar de um padrão primário.

A pureza desses **padrões secundários** deverá ser estabelecida por análise cuidadosa.

SOLUÇÕES PADRÃO

As soluções padrão desempenham um papel central nos métodos titulométricos de análise. Portanto, necessitamos considerar as propriedades desejáveis dessas soluções, da forma como são preparadas e como suas concentrações são expressas. A solução padrão ideal para um método titulométrico deve:

1. ser suficientemente estável para que seja necessário determinar sua concentração apenas uma vez;
2. reagir rapidamente com o analito para que o tempo requerido entre as adições de titulante seja mínimo;
3. reagir de forma mais ou menos completa com o analito para que o ponto final possa ser obtido satisfatoriamente;
4. sofrer uma reação seletiva com o analito que possa ser descrita por uma reação balanceada.

Poucos reagentes apresentam-se de forma perfeitamente ideal. A exatidão de um método titulométrico não pode ser melhor que aquela da concentração da solução padrão utilizada na titulação. Dois métodos básicos são empregados para estabelecer a concentração dessas soluções. O primeiro é pelo **método direto**, no qual uma quantidade cuidadosamente pesada de padrão primário é dissolvida em um solvente adequado e diluída em um volume exatamente conhecido em um balão volumétrico. O segundo é por **padronização**, no qual o titulante a ser padronizado é usado para titular (1) uma quantidade pesada de padrão primário, (2) uma quantidade pesada de um padrão secundário ou (3) um volume medido de outra solução padrão primário. Um titulante que é padronizado contra um padrão secundário ou outra solução padrão é, às vezes, denominado **solução padrão secundário**. A concentração de uma solução padrão secundário está sujeita a incertezas maiores que a da solução padrão primário. Então, se houver escolha, as soluções serão mais bem preparadas por meio do método direto. Entretanto, muitos reagentes não possuem as propriedades requeridas para um padrão primário e dessa forma requerem a padronização.

CÁLCULOS VOLUMÉTRICOS

Como indicamos, expressamos a concentração das soluções de vários modos. Para as soluções padrões usadas em titulometria, geralmente empregamos a **concentração molar c** ou **normalidade cN** . O primeiro termo nos dá o número de mols de um reagente contido em um litro de solução, e o segundo fornece o número de **equivalentes** do reagente no mesmo volume.

CURVAS DE TITULAÇÃO NOS MÉTODOS TITULOMÉTRICOS

Como visto, um ponto final é uma alteração física visível que ocorre próximo ao ponto de equivalência de uma titulação. Os dois pontos finais mais amplamente utilizados envolvem (1) a alteração na cor devido ao reagente, ao analito, ou a um indicador e (2) uma alteração no potencial de um eletrodo que responde à concentração do reagente ou do analito.

Para se entender as bases teóricas dos pontos finais e as fontes de erros das titulações, calculamos os pontos necessários para construir uma **curva de titulação** para os sistemas sob consideração. As curvas de titulação são construídas por meio de um gráfico dos dados sobre

o volume de reagente no eixo horizontal e alguma função da concentração do analito ou reagente no eixo vertical.

Tipos de Curvas de Titulação

Dois tipos gerais de curvas de titulação (e, portanto, dois tipos de pontos finais) são encontrados nos métodos titulométricos. No primeiro tipo, chamado curva sigmóide, as observações importantes são confinadas a uma pequena região (tipicamente de $\pm 0,1$ a $\pm 0,5$ mL) ao redor do ponto de equivalência. Uma **curva sigmóide**, na qual a função p do analito (ou às vezes do reagente) é representada na forma de um gráfico como uma função do volume de reagente, é mostrada na Figura 13-2a. Em um segundo tipo de curva, denominada **curva com segmentos lineares**, as medidas são feitas nos dois lados, mas distante do ponto de equivalência. As medidas perto do ponto de equivalência são evitadas. Nesse tipo de curva, o eixo vertical representa uma leitura instrumental que é diretamente proporcional à concentração do analito ou reagente. Uma curva típica com segmentos lineares pode ser encontrada na Figura 13-2b. A curva do tipo sigmóide oferece a vantagem da velocidade e conveniência. A curva com segmentos lineares é vantajosa para as reações que se completam apenas na presença de considerável excesso de reagente ou analito.

Titulometria de Neutralização

SOLUÇÕES E INDICADORES PARATITULAÇÕES ÁCIDO/BASE

Como todas as outras, as titulações de neutralização dependem da reação química entre o analito e um reagente padrão. O ponto de equivalência química é localizado por um indicador químico ou um método instrumental. A discussão aqui enfoca os tipos de soluções padrão e os indicadores químicos que são empregados nas titulações de neutralização.

Soluções Padrão

As soluções padrão utilizadas nas titulações de neutralização são ácidos ou bases fortes porque essas substâncias reagem de forma mais completa com o analito do que as suas correlatas mais fracas, portanto, fornecem pontos finais mais nítidos. As soluções padrão de ácidos são preparadas por diluição de ácido clorídrico, perclórico ou sulfúrico concentrados.

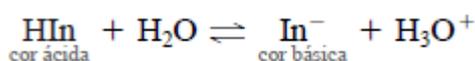
O ácido nítrico é raramente utilizado em virtude de suas propriedades oxidantes que o potencializam a promover reações laterais indesejáveis. *O ácido perclórico e o ácido sulfúrico concentrados a quente são potentes agentes oxidantes e muito perigosos.* Felizmente, as soluções diluídas e frias desses reagentes são relativamente seguras e podem ser utilizadas no laboratório analítico sem qualquer precaução especial, a não ser apenas a proteção dos olhos.

As soluções padrão de bases são geralmente preparadas a partir dos hidróxidos sólidos de sódio, de potássio e, ocasionalmente, de bário. Novamente, a proteção dos olhos deve sempre ser usada quando da manipulação de soluções diluídas desses reagentes.

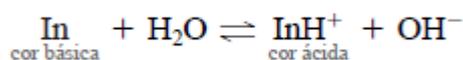
Indicadores Ácido/Base

Muitas substâncias, que ocorrem naturalmente ou são sintéticas, exibem cores que dependem do pH da solução na qual estão dissolvidas. Algumas dessas substâncias, que têm sido utilizadas por séculos para indicar a acidez ou alcalinidade da água, ainda são empregadas em titulações ácido/base.

Um indicador ácido/base é um ácido ou base orgânicos fracos cuja forma não dissociada difere da cor de sua base ou ácido conjugados. Por exemplo, o comportamento de um indicador do tipo ácido, HIn, é descrito pelo equilíbrio



Nesse caso, as alterações estruturais internas acompanham a dissociação e causam a mudança de cor. O equilíbrio para um indicador do tipo básico, In, é



Erros de Titulação com Indicadores Ácido/Base

Podemos encontrar dois tipos de erros em titulações ácido/base. O primeiro é o erro determinado que ocorre quando o pH no qual o indicador muda de cor difere do pH do ponto de equivalência. Esse tipo de erro pode geralmente ser minimizado pela escolha cuidadosa do indicador ou fazendo uma correção com um branco.

O segundo tipo corresponde a um erro indeterminado, que é originado da habilidade limitada da nossa visão em distinguir reprodutivelmente a cor intermediária do indicador. A grandeza desse erro depende da variação do pH por mililitro de reagente no ponto de equivalência, da concentração do indicador e da sensibilidade da visão do analista para as duas cores do indicador. Na média, a incerteza visual para um indicador ácido/base situa-se na faixa de $\pm 0,5$ a ± 1 unidade de pH. Essa incerteza pode freqüentemente ser reduzida para o mínimo de $\pm 0,1$ unidade de pH pela comparação da cor da solução que está sendo titulada com a de uma padrão de referência contendo quantidades similares de indicador em pH apropriado. Essas incertezas são, é claro, aproximações que variam consideravelmente de indicador para indicador, como também de pessoa para pessoa.

Variáveis que Influenciam o Comportamento dos Indicadores

O intervalo de pH sobre o qual um dado indicador exhibe a variação de cor é influenciado pela temperatura, pela força iônica e pela presença de solventes orgânicos e partículas coloidais. Alguns desses efeitos, particularmente os dois últimos, podem causar o deslocamento da faixa de transição em uma ou mais unidades de pH.¹

Os Indicadores Ácido/Base Comuns

A lista de indicadores ácido/base é grande e inclui um número significativo de compostos orgânicos. Estão disponíveis indicadores para quase todas as faixas de pH. Na Tabela 14-1 são listados alguns indicadores comuns e suas propriedades. Observe que a faixa de transição varia de 1,1 a 2,2 com uma média de 1,6 unidades. Esses indicadores e muitos outros são mostrados juntamente com suas faixas de transição na figura colorida, no encarte ao final deste livro.

TABELA 14-1

Alguns Indicadores Ácido/Base Importantes				
Nome Comum	Faixa de Transição de pH	pK_a^*	Mudança de Cor [†]	Tipo de Indicador [‡]
Azul de timol	1,2–2,8	1,65§	V–A	1
	8,0–9,6	8,96§	A–Az	
Amarelo de metila	2,9–4,0		V–A	2
Alaranjado de metila	3,1–4,4	3,46§	V–L	2
Verde de bromocresol	3,8–5,4	4,66§	A–Az	1
Vermelho de metila	4,2–6,3	5,00§	V–A	2
Púrpura de bromocresol	5,2–6,8	6,12§	A–P	1
Azul de bromotimol	6,2–7,6	7,10§	A–Az	1
Vermelho fenol	6,8–8,4	7,81§	A–V	1
Púrpura de cresol	7,6–9,2		A–P	1
Fenolftaleína	8,3–10,0		I–V	1
Timolftaleína	9,3–10,5		I–Az	1
Amarelo de alizarina GG	10–12		I–A	2

*Em força iônica de 0,1.

[†]Az = azul; I = incolor; L = laranja; P = púrpura; V = vermelho; A = amarelo.

[‡](1) Tipo ácido: $HIn + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + In^-$; (2) Tipo básico: $In + H_2O \rightleftharpoons InH^+ + OH^-$.

§Para a reação $InH^+ + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + In$.

TITULAÇÕES DE ÁCIDOS E BASES FORTES

Titulação de um Ácido Forte com uma Base Forte

Titulação de uma Base Forte com um Ácido Forte

CURVAS DE TITULAÇÃO PARA ÁCIDOS FRACOS

Quatro tipos marcadamente diferentes de cálculos são necessários para derivar uma curva de titulação de um ácido fraco (ou uma base fraca):

1. No início, a solução contém somente um ácido fraco ou uma base fraca, e o pH é calculado a partir da concentração do soluto e sua constante de dissociação.
2. Após a adição de vários incrementos de titulante (em quantidades próximas, mas não iguais, a uma quantidade equivalente), a solução consiste em uma série de tampões. O pH de cada tampão pode ser calculado da concentração analítica da base ou do ácido conjugados e a concentração residual do ácido ou da base fracos.
3. No ponto de equivalência, a solução possui apenas o conjugado do ácido ou da base fracos que estão sendo tituladas (isto é, um sal), e o pH é calculado a partir da concentração desse produto.
4. Após o ponto de equivalência, o excesso de titulante ácido ou básico fortes reprime o caráter ácido ou alcalino do produto da reação em tal extensão que o pH é controlado em grande parte pela concentração do excesso do titulante.

Aplicações das Titulações de Neutralização

As titulações de neutralização são largamente utilizadas para se determinar a concentração de analitos nconstituídos de ácidos ou bases ou que podem ser convertidos nessas espécies por meio de tratamento adequado. A água é o solvente usual para as titulações de neutralização porque está facilmente disponível, é barata e atóxica. Seu coeficiente de expansão a baixas temperaturas é uma vantagem adicional. Entretanto, alguns analitos não são tituláveis em meio aquoso, pois sua solubilidade é muito baixa ou suas forças como ácidos ou como bases não são suficientemente grandes para fornecer pontos finais satisfatórios. Essas substâncias podem freqüentemente ser tituladas em outro solvente diferente da água. Restringiremos nossas discussões a sistemas aquosos.

REAGENTES PARA TITULAÇÕES DE NEUTRALIZAÇÃO

No Capítulo 14, notamos que os ácidos e as bases fortes causam as alterações mais pronunciadas no pH nos pontos de equivalência. Por essa razão, as soluções padrão para as titulações de neutralização são sempre preparadas com esses reagentes.

Preparação de Soluções Padrão de Ácidos

O ácido clorídrico é largamente utilizado para a titulação de bases. As soluções diluídas desse reagente são estáveis indefinidamente e não causam reações indesejáveis de precipitação com a maioria dos cátions. É relatado que as soluções $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl podem ser fervidas por aproximadamente uma hora sem a perda do ácido, desde que a água perdida por evaporação seja periodicamente recolocada; as soluções $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ podem ser fervidas por pelo menos dez minutos sem perdas significativas.

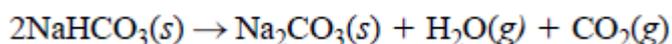
As soluções de ácidos perclórico e sulfúrico são também estáveis e são úteis para as titulações em que o íon cloreto interfere em decorrência da formação de precipitados. As soluções padrão de ácido nítrico são raramente utilizadas em virtude de suas propriedades oxidantes.

As soluções padrão ácidas são geralmente preparadas pela diluição de um volume aproximado do reagente concentrado e subseqüentemente padronizadas contra uma base padrão primário. Menos freqüentemente, a composição do ácido concentrado é estabelecida por meio de uma medida cuidadosa da densidade; uma quantidade pesada é então diluída a um volume conhecido. (As tabelas que relacionam a densidade dos reagentes com a sua composição são encontradas na maioria dos manuais técnicos (*handbooks*) de química e engenharia química.) Uma solução-estoque, de concentração exatamente conhecida de ácido clorídrico, também pode ser preparada pela diluição de uma quantidade de reagente concentrado com um volume igual de água e destilando-se depois essa solução. Sob condições controladas, o quarto final do destilado, que é conhecido como HCl de *ponto de ebulição constante*, tem uma composição fixa e definida, seu teor de ácido é dependente somente da pressão atmosférica.

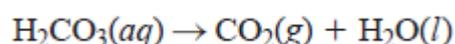
Padronização de Ácidos

Carbonato de Sódio

Os ácidos são freqüentemente padronizados contra quantidades pesadas de carbonato de sódio. O carbonato de sódio de grau padrão primário está disponível comercialmente ou pode ser preparado por meio de aquecimento do hidrogênio carbonato de sódio purificado entre 270 oC e 300 oC por 1 hora:



Sempre se utiliza o segundo ponto final para a padronização porque a alteração no pH é maior que a que ocorre no primeiro. Um ponto final mais nítido pode ser obtido por uma breve ebulição da solução de forma que elimine os produtos da reação, ácido carbônico e dióxido de carbono. A amostra é titulada até o aparecimento da cor ácida do indicador (como o verde de bromocresol ou o alaranjado de metila). No ponto final, a solução contém uma grande quantidade de dióxido de carbono dissolvida e pequenas quantidades de ácido carbônico e hidrogênio carbonato não reativo. A ebulição destrói efetivamente esse tampão pela eliminação do ácido carbônico:



A solução então se torna alcalina novamente em razão do íon hidrogênio carbonato residual. A titulação é finalizada após o resfriamento da solução. Entretanto, agora, ocorre um substancial decréscimo no pH durante as adições finais do ácido, causando assim uma alteração mais abrupta de cor.

Como alternativa, o ácido pode ser introduzido em pequeno excesso para converter o carbonato de sódio a ácido carbônico. A solução é fervida como antes para remover o dióxido de carbono e resfriada; o excesso do ácido é então retrotitulado com uma solução diluída de base.

Pode ser utilizado qualquer indicador disponível para a titulação de ácidos e de bases fortes. A proporção entre o volume do ácido e o da base deve, é claro, ser estabelecida por uma titulação independente.

Outros Padrões Primários para Ácidos

O *tris*-(hidroximetil) aminometano, $(\text{HOCH}_2)_3\text{CNH}_2$, também conhecido como TRIS ou THAM, está disponível, com pureza de padrão primário, a partir de fontes comerciais. Essa substância apresenta a vantagem de possuir uma massa substancialmente maior por mol de prótons consumidos (121,1) que o carbonato de sódio (53,0).

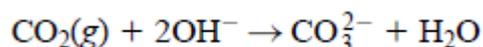
O tetraborato de sódio deca-hidratado e o óxido de mercúrio (II) também têm sido recomendados como padrão primário.

Preparação de Soluções Padrão de Bases

O hidróxido de sódio é a base mais utilizada no preparo de soluções padrão, embora os hidróxidos de potássio e de bário sejam também empregados. Uma padronização dessas soluções é requerida após a sua preparação, porque nenhum desses hidróxidos pode ser obtido com a pureza de um padrão primário.

O Efeito do Dióxido de Carbono nas Soluções Padrão de Base

Na solução, assim como no estado sólido, os hidróxidos de sódio, de potássio e de bário reagem rapidamente com o dióxido de carbono atmosférico para produzir o carbonato correspondente:



Embora a produção de cada íon carbonato consuma dois íons hidróxidos, a absorção do dióxido de carbono pela solução da base não altera, necessariamente, sua capacidade de combinação com íons hidrônio. Assim, no ponto final de uma titulação, que requer um indicador de faixa ácida (como o verde de bromocresol), cada íon carbonato produzido a partir do hidróxido de sódio ou potássio terá reagido com dois íons hidrônio do ácido. Infelizmente, a maioria das aplicações de bases padrão requer um indicador com faixa de transição básica (fenolftaleína, por exemplo).

Os reagentes sólidos utilizados para se preparar as soluções padrões de bases estão sempre contaminados com quantidades significativas de íon carbonato. A presença desse contaminante não causa um erro de carbonato contanto que seja usado o mesmo indicador na padronização e na análise, porém conduz a pontos finais menos nítidos. Por conseguinte, normalmente os íons carbonatos são removidos antes da padronização da solução de uma base.

O melhor método de preparação de soluções de hidróxido de sódio livre de carbonato tira proveito da solubilidade muito baixa do carbonato de sódio em soluções concentradas de base. Uma solução aquosa de aproximadamente 50% de hidróxido de sódio é preparada (ou comprada de fontes comerciais). Deixa-se sedimentar o carbonato de sódio sólido para produzir um líquido claro que é decantado e diluído a uma concentração desejada. (Alternativamente, o sólido é removido por filtração a vácuo.)

A água utilizada para preparar soluções de base livre de carbonato também deve ser livre de dióxido de carbono. A água destilada, que está às vezes supersaturada com o dióxido de carbono, deve ser fervida brevemente para eliminar o gás. A água é então resfriada à temperatura ambiente antes da adição da base, porque as soluções alcalinas quentes absorvem rapidamente o dióxido de carbono. A água desionizada geralmente não contém quantidades significativas de dióxido de carbono. Um frasco de polietileno, tampado firmemente, em geral fornece a curto prazo uma proteção adequada contra a absorção de dióxido de carbono atmosférico. Antes de tampar, o frasco é comprimido para minimizar o espaço de ar no

interior. Cuidados também devem ser tomados para se manter o frasco fechado, exceto durante os curtos períodos quando os conteúdos estão sendo transferidos para uma bureta. As soluções de hidróxido de sódio farão, com o tempo, que os frascos de polietileno se tornem quebradiços.

A concentração de uma solução de hidróxido de sódio diminuirá lentamente (0,1% a 0,3% por semana) se a base for estocada em garrafas de vidro. A perda da força é causada pela reação da base com o vidro para formar silicatos de sódio. Por essa razão, as soluções padrão de base não devem ser estocadas por extensos períodos (mais longos que uma ou duas semanas) em frascos de vidro. Além disso, as bases não devem ser guardadas em frascos com tampas de vidro porque a reação entre a base e o vidro pode “colar” rapidamente a tampa no frasco.

Finalmente, para evitar o mesmo tipo de problema, as buretas com torneiras de vidro devem ser prontamente esvaziadas e enxaguadas vigorosamente com água após o uso com soluções padrão de bases. As buretas equipadas com torneiras de Teflon não apresentam esse problema.

Padronização de Bases

Muitos padrões primários excelentes estão disponíveis para a padronização de bases. A maioria é constituída por ácidos orgânicos fracos que requerem o uso de um indicador com uma faixa de transição básica.

Ftalato Ácido de Potássio

O ftalato ácido de potássio, $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$, é um padrão primário ideal. Trata-se de um sólido não higroscópico cristalino com alta massa molar (204,2 g/mol). O sal de grau analítico comercial pode ser usado sem purificação adicional, para a maioria dos propósitos. Para trabalhos mais exatos, dispõe-se do ftalato ácido de potássio de pureza certificada pelo Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia (National Institute of Standards and Technology – NIST).

Outros Padrões Primários para Bases

O ácido benzóico é obtido com pureza de padrão primário e pode ser utilizado para a padronização de bases. Em virtude de sua limitada solubilidade em água, esse reagente é geralmente dissolvido em etanol antes da diluição com a água e da titulação. Deve-se obter simultaneamente um branco na padronização, pois o álcool comercial é levemente ácido algumas vezes.

O hidrogênio iodato de potássio, $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$, é um excelente padrão primário com uma alta massa molar por mol de prótons. Também é um ácido forte que pode ser titulado utilizando-se virtualmente qualquer indicador com uma faixa de transição entre pH de 4 e 10.

APLICAÇÕES TÍPICAS DAS TITULAÇÕES DE NEUTRALIZAÇÃO

As titulações de neutralização são utilizadas para determinar inumeráveis espécies inorgânicas, orgânicas e biológicas que possuem propriedades ácidas ou básicas inerentes. Igualmente importante, entretanto, são as muitas aplicações que envolvem a conversão de um analito em um ácido ou em uma base por meio de tratamento químico adequado, seguido pela titulação com um padrão de ácido ou base forte.

Há dois tipos principais de pontos finais de uso difundido nas titulações de neutralização. O primeiro é um ponto final visual baseado em indicadores. O segundo é o ponto final *potenciométrico*, no qual o potencial de um sistema de eletrodo de vidro/calomelano é determinado com um dispositivo de medida de voltagem. O potencial medido é diretamente proporcional ao pH.

Titulometria de Precipitação

A titulometria de precipitação, que é baseada nas reações que produzem os compostos iônicos de solubilidade limitada, é uma das mais antigas técnicas analíticas, datando de meados de 1800. Entretanto, em razão da baixa velocidade de formação da maioria dos precipitados, existem poucos agentes precipitantes que podem ser usados em titulometria. Sem dúvida o mais amplamente utilizado e o reagente precipitante mais importante é o nitrato de prata, que é empregado para a determinação dos haletos, ânions semelhantes aos haletos (SCN^- , CN^- , CNO^-), mercaptanas, ácidos graxos e vários ânions inorgânicos bivalentes e trivalentes. Os métodos titulométricos com base no nitrato de prata são às vezes chamados **métodos argentométricos**. Neste livro-texto, limitamos nossa discussão da titulometria de precipitação aos métodos argentométricos.

Curvas de Titulação de Precipitação Envolvendo os Íons Prata

O método mais comum para a determinação da concentração de haletos em soluções aquosas é a titulação com uma solução padrão de nitrato de prata. O produto da reação é o haleto de prata sólido. Uma curva de titulação para esse método normalmente consiste em um gráfico de $p\text{Ag}$ contra o volume de nitrato de prata adicionado. Para se construir curvas de titulação, são requeridos três tipos de cálculos, cada um dos quais corresponde a um estágio distinto da reação: (1) pré-equivalência, (2) na equivalência e (3) pós-equivalência.

Indicadores para as Titulações Argentométricas

Três tipos de pontos finais são encontrados em titulações com nitrato de prata: (1) químico, (2) potenciométrico e (3) amperométrico. Três indicadores químicos são descritos nas seções seguintes. Os pontos finais potenciométricos são obtidos pela medida de potencial entre um eletrodo de prata e um eletrodo de referência cujo potencial é constante e independente do reagente adicionado. Para se obter um ponto final amperométrico, a corrente gerada entre um par de microeletrodos de prata na solução do analito é medida e representada em forma de gráfico em função do volume do reagente.

O ponto final produzido por um indicador químico consiste geralmente em uma variação de cor ou, ocasionalmente, no aparecimento ou desaparecimento de uma turbidez na solução titulada. Os requisitos para um indicador ser empregado em uma titulação de precipitação são: (1) a variação de cor deve ocorrer em uma faixa limitada da função p do reagente ou do analito e (2) a alteração de cor deve acontecer dentro da parte de variação abrupta da curva de titulação do analito. Por exemplo, na Figura 13-5 vemos que a titulação do iodeto com qualquer indicador que fornecesse um sinal na faixa de $p\text{Ag}$ de 4,0 a 12,0 daria um ponto final satisfatório. Ao contrário, um sinal de ponto final para a reação de íons cloreto seria limitado para $p\text{Ag}$ de aproximadamente 4,0 a 6,0.

O Método de Mohr

O cromato de sódio pode servir como um indicador para as determinações argentométricas de íons cloreto, brometo e cianeto por meio da reação com íons prata para formar um precipitado vermelho-tijolo de cromato de prata (Ag_2CrO_4) na região do ponto de equivalência.

Então, a princípio, o íon cromato deve ser adicionado em uma quantidade na qual o precipitado vermelho apareça apenas após o ponto de equivalência. Na verdade, entretanto, uma concentração de íons cromato de $6,6 \pm 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ confere à solução uma intensa cor

amarela, de maneira que a formação do cromato de prata vermelho não pode ser prontamente detectada e, por essa razão, concentrações menores de íons cromato são geralmente utilizadas. Como consequência, um excesso de nitrato de prata é necessário antes que a precipitação se inicie. Um excesso adicional do reagente também deve ser adicionado para produzir cromato de prata suficiente para ser visto. Esses dois fatores geram um erro sistemático positivo no método de Mohr que se torna significativo em concentrações de reagentes menores que $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Uma correção para esse erro pode ser facilmente realizada por titulação de um branco constituído por uma suspensão de carbonato de cálcio livre de cloreto. Alternativamente, a solução de nitrato de prata pode ser padronizada contra o cloreto de sódio de grau padrão primário usando-se as mesmas condições da análise.

Essa técnica compensa não apenas o consumo excessivo de reagente, mas também a acuidade do analista em detectar o aparecimento da cor.

A titulação de Mohr deve ser realizada em pH de 7 a 10 porque o íon cromato é a base conjugada do ácido crômico fraco. Conseqüentemente, em soluções mais ácidas, a concentração dos íons cromato é muito pequena para se produzir o precipitado nas proximidades do ponto de equivalência. Normalmente, um pH adequado é obtido saturando-se a solução do analito com hidrogênio carbonato de sódio.

O Método de Fajans

Um **indicador de adsorção** é um composto orgânico que tende a ser adsorvido sobre a superfície do sólido em uma titulação de precipitação. Idealmente, a adsorção (ou dessorção) ocorre próximo do ponto de equivalência e resulta não apenas em uma alteração de cor, como também em uma transferência de cor da solução para o sólido (ou vice-versa).

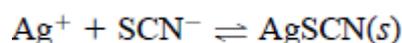
A fluoresceína é um indicador de adsorção típico, que é útil para a titulação do íon cloreto com nitrato de prata. Em solução aquosa, a fluoresceína se dissocia parcialmente em íons hidrônio e íons fluoresceinato negativamente carregados que são verde-amarelados. O íon fluoresceinato forma um sal de prata de cor vermelha intensa. Entretanto, sempre que esse corante é utilizado como indicador, *sua concentração nunca é grande o suficiente para que ele precipite como fluoresceinato de prata.*

Na fase inicial da titulação de íon cloreto com nitrato de prata, as partículas de cloreto de prata coloidal encontram-se negativamente carregadas em virtude da adsorção do excesso de íons cloreto. Os ânions do corante são afastados dessa superfície por repulsão eletrostática e conferem à solução uma cor verde-amarelada. Após o ponto de equivalência, entretanto, as partículas de cloreto de prata adsorvem fortemente os íons prata e então adquirem uma carga positiva. Os ânions fluoresceinato são agora atraídos *pela camada de contra-íons* que envolve cada partícula de cloreto de prata coloidal. O resultado líquido é o aparecimento da cor vermelha do fluoresceinato de prata *na camada superficial da solução ao redor do sólido*. É importante enfatizar que a alteração da cor é um processo de *adsorção* (e não uma precipitação), porque o produto de solubilidade do fluoresceinato de prata nunca é excedido. A adsorção é reversível e o corante pode ser dessorvido em uma retrotitulação com íon cloreto.

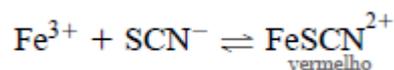
As titulações que envolvem os indicadores de adsorção são rápidas, precisas e seguras, mas sua aplicação é limitada a relativamente poucas reações de precipitação nas quais um precipitado coloidal se forma rapidamente.

O Método de Volhard

No método de Volhard, os íons prata são titulados com uma solução padrão do íon tiocianato:



O íon ferro (III) serve como um indicador. A solução torna-se vermelha com um leve excesso de íon tiocianato:



A titulação dever ser realizada em solução ácida para prevenir a precipitação dos íons ferro (III) como hidróxido.

Aplicações das Soluções Padrão de Nitrato de Prata

A Tabela 13-3 lista algumas aplicações típicas das titulações de precipitação nas quais o nitrato de prata é a solução padrão. Na maioria desses métodos, o analito é precipitado com um excesso medido de nitrato de prata, que, por sua vez, é determinado pela titulação de Volhard com uma solução padrão de tiocianato de potássio.

TABELA 13-3

Métodos de Precipitação Argentométricos Típicos		
Substância a ser Determinada	Ponto Final	Observações
AsO ₄ ³⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , CNO ⁻ , SCN ⁻	Volhard	Não requer a remoção de sais de prata
CO ₃ ²⁻ , CrO ₄ ²⁻ , CN ⁻ , Cl ⁻ , C ₂ O ₄ ²⁻ , PO ₄ ³⁻ , S ²⁻ , NCN ²⁻	Volhard	Requer a remoção de sais de prata antes da retrotitulação do excesso de Ag ⁺
BH ₄ ⁻	Volhard modificado	Titulação de excesso de Ag ⁺ como segue BH ₄ ⁻ + 8Ag ⁺ + 8OH ⁻ → 8Ag(s) + H ₂ BO ₃ + 5H ₂ O
Epóxido	Volhard	Titulação do excesso Cl ⁻ seguido por hidro-halogenação
K ⁺	Volhard modificado	Precipitação de K ⁺ com excesso conhecido de B(C ₆ H ₅) ₄ , adição de excesso de Ag ⁺ formando AgB(C ₆ H ₅) ₄ (s), retrotitulação do excesso
Br ⁻ , Cl ⁻	2Ag ⁺ + CrO ₄ ²⁻ → Ag ₂ CrO ₄ (s) vermelho	Em solução neutra
Br ⁻ , Cl ⁻ , I ⁻ , SeO ₃ ²⁻	Indicador de adsorção	Titulação direta com Ag ⁺
V(OH) ₄ ⁺ , ácidos graxos, mercaptanas	Eletroanalítico	Precipitação como ZnHg(SCN) ₄ , filtração, dissolução em ácido, adição de excesso de Ag ⁺ , retrotitulação do excesso de Ag ⁺
Zn ²⁺	Volhard modificado	
F ⁻	Volhard modificado	Precipitação como PbClF, filtração, dissolução em ácido, adição de excesso de Ag ⁺ , retrotitulação do excesso de Ag ⁺

O

nitrato de prata e o tiocianato de potássio podem ser obtidos com qualidade de um padrão primário. O último, entretanto, é um pouco higroscópico, e as soluções de tiocianato são geralmente padronizadas contra o nitrato de prata. As duas soluções são estáveis indefinidamente.

Titulações de Complexação

As reações de complexação são largamente utilizadas na química analítica. Um dos primeiros usos dessas reações se deu na titulação de cátions, o tópico principal deste capítulo. Além disso, muitos complexos são coloridos ou absorvem radiação ultravioleta; a formação desses complexos constitui com frequência a base para determinações espectrofotométricas. Alguns complexos são pouco solúveis e podem ser empregados em análise gravimétrica ou em titulações de precipitação. Os complexos são também largamente utilizados para extrair os cátions de um solvente para um outro e para dissolver precipitados insolúveis. Os reagentes formadores de complexos mais úteis são os compostos orgânicos que contêm vários grupos doadores de elétrons que formam múltiplas ligações covalentes com íons metálicos. Os agentes complexantes inorgânicos são utilizados também para controlar a solubilidade e para formar espécies coloridas ou precipitados.

A FORMAÇÃO DE COMPLEXOS

A maioria dos íons metálicos reage com doadores de pares de elétrons para formar compostos de coordenação ou complexos. As espécies doadoras, ou **ligantes**, devem ter pelo menos um par de elétrons desemparelhados disponível para a formação da ligação. A água, a amônia e os íons haleto são ligantes inorgânicos comuns. De fato, a maioria dos íons metálicos em solução aquosa existe, na verdade, como um aquocomplexo. O cobre(II) em solução aquosa, por exemplo, é imediatamente complexado por moléculas de água para formar espécies como $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$. Frequentemente simplificamos complexos nas equações químicas escrevendo o íon metálico como se fosse o Cu^{2+} não complexado. Lembre-se de que, entretanto, esses íons são na verdade aquocomplexos em soluções aquosas.

O número de ligações covalentes que o cátion tende a formar com os doadores de elétrons é seu número de coordenação. Os valores típicos para os números de coordenação são 2, 4 e 6. As espécies formadas como resultado da coordenação podem ser eletricamente positivas, neutras ou negativas. Por exemplo, o cobre(II), cujo número de coordenação é 4, forma um complexo amínico catiônico, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$; um complexo neutro com a glicina, $\text{Cu}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2$; e um complexo aniônico com o íon cloreto, CuCl_4^{2-} .

Os métodos titulométricos baseados na formação de complexos, algumas vezes denominados **métodos complexométricos**, têm sido utilizados há mais de um século. O crescimento verdadeiramente notável na sua aplicação analítica, baseado em uma classe particular de compostos de coordenação chamados **quelatos**, iniciou-se nos anos 1940. Um quelato é produzido quando um íon metálico coordena-se com dois ou mais grupos doadores de um único ligante para formar um anel heterocíclico de cinco ou seis membros. O complexo de cobre com a glicina mencionado no parágrafo anterior é um exemplo. Nesse caso, o cobre se liga com o oxigênio do grupo carboxila e o nitrogênio do grupo amina.

Um ligante que possui um único grupo doador de elétrons, como a amônia, é chamado **unidentado** (dente único), enquanto aquele, como a glicina, que possui dois grupos disponíveis para ligações covalentes, é dito **bidentado**. Agentes quelantes tridentados, tetradentados, pentadentados e hexadentados são também conhecidos.

Outro tipo importante de complexos é formado entre íons metálicos e compostos orgânicos cíclicos, conhecidos como **macrociclos**. Essas moléculas contêm nove ou mais átomos no anel e incluem pelo menos três heteroátomos, geralmente oxigênio, nitrogênio ou enxofre. Os

éteres de coroa como 18-coroa-6 e dibenzo-18-coroa-6 são exemplos de macrociclos orgânicos. Alguns compostos macrociclos formam cavidades tridimensionais que podem acomodar apropriadamente apenas íons metálicos com um determinado tamanho. Os exemplos são os ligantes conhecidos como **criptandos**. A seletividade ocorre principalmente em razão do tamanho e a forma do anel ou da cavidade em relação ao tamanho do metal, muito embora a natureza dos heteroátomos e suas densidades eletrônicas, a compatibilidade do átomo doador com o metal e vários outros fatores também desempenhem um papel importante.

TITULAÇÕES COM AGENTES COMPLEXANTES INORGÂNICOS

As reações de formação de complexos apresentam diversas utilidades em química analítica, mas sua aplicação clássica está nas **titulações complexométricas**. Nessas titulações um íon metálico reage com um ligante adequado para formar um complexo, e o ponto de equivalência é determinado por um indicador ou por um método instrumental apropriado. A formação de complexos inorgânicos solúveis não é muito utilizada em titulações, como será discutido mais tarde, porém a formação de precipitados, particularmente com o nitrato de prata como titulante, é a base para muitas determinações importantes.

TABELA 17-1

Titulações Típicas de Formação de Complexos Inorgânicos		
Titulantes	Analito	Observações
Hg(NO ₃) ₂	Br ⁻ , Cl ⁻ , SCN ⁻ , CN ⁻ , tiouréia	Os produtos são complexos de Hg(II) neutros; diversos indicadores são utilizados
AgNO ₃	CN ⁻	O produto é Ag(CN) ₂ ⁻ ; indicador I ⁻ ; titula-se até a primeira turbidez causada pelo AgI
NiSO ₄	CN ⁻	O produto é Ni(CN) ₄ ²⁻ ; indicador I ⁻ ; titula-se até a primeira turbidez causada pelo AgI
KCN	Cu ²⁺ , Hg ²⁺ , Ni ²⁺	O produto é Cu(CN) ₄ ²⁻ , Hg(CN) ₂ e Ni(CN) ₄ ²⁻ ; diversos indicadores são utilizados

AGENTES COMPLEXANTES ORGÂNICOS

Muitos agentes orgânicos diferentes têm-se tornado importantes na química analítica por causa de sua sensibilidade inerente e seletividade potencial ao reagir com íons metálicos. Esses reagentes são particularmente úteis na precipitação de metais, ao se ligarem aos metais para prevenir interferências, na extração de metais de um solvente para outro e na formação de complexos que absorvem luz em determinações espectrofotométricas. Os reagentes orgânicos mais úteis formam complexos tipo quelato com íons metálicos.

Muitos reagentes orgânicos são utilizados para converter íons metálicos em formas que podem ser rapidamente extraídas da água para uma fase orgânica imiscível. As extrações são largamente empregadas para separar metais de interesse dos potenciais íons interferentes e para alcançar um efeito de pré-concentração por meio de extração para uma fase de menor volume. As extrações são aplicáveis para quantidades muito menores de metais que as precipitações e elas evitam problemas associados com a co-precipitação.

Diversos agentes complexantes orgânicos dentre os mais utilizados para realizar extrações estão listados na Tabela 17-2. Alguns desses reagentes normalmente formam, com os íons metálicos, espécies insolúveis em solução aquosa. Nas aplicações das extrações, entretanto, a solubilidade do quelato metálico na fase orgânica impede que o complexo precipite na fase aquosa. Em muitos casos, o pH da fase aquosa é usado para exercer algum controle sobre o processo de extração, uma vez que a maioria das reações é dependente do pH.

TABELA 17-2

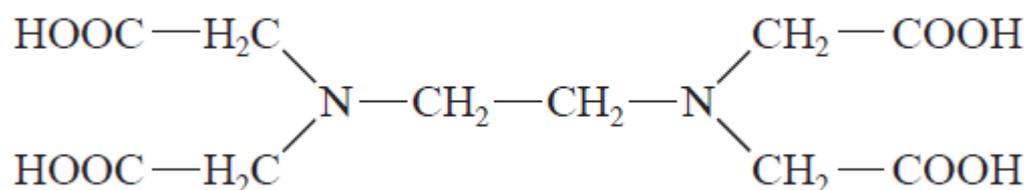
Reagentes Orgânicos para a Extração de Metais		
Reagentes	Íons Metálicos Extraídos	Solventes
8-hidroxiquinolina	Zn ²⁺ , Cu ²⁺ , Ni ²⁺ , Al ³⁺ , e muitos outros	Água → Clorofórmio (CHCl ₃)
Difeniltiocarbazona (ditizona)	Cd ²⁺ , Co ²⁺ , Cu ²⁺ , Pb ²⁺ , e muitos outros	Água → CHCl ₃ , ou CCl ₄
Acetilacetona	Fe ³⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , U(VI), e muitos outros	Água → CHCl ₃ , CCl ₄ , ou C ₆ H ₆
Ditiocarbamato de pirrolidina e amônio	Metais de transição	Água → Metilisobutilcetona
Tenoiltrifluoracetona	Ca ²⁺ , Sr ²⁺ , La ³⁺ , Pr ³⁺ , e outras terras raras	Água → Benzeno
Dibenzo-18-coroa-6	Metais alcalinos e alguns alcalinos terrosos	Água → Benzeno

Outra aplicação importante dos agentes complexantes orgânicos está na formação de complexos estáveis com um metal, os quais previnem sua interferência em uma determinação. Esses agentes são chamados **agentes mascarantes**. Agentes complexantes orgânicos são também largamente utilizados em determinações espectrofotométricas de íons metálicos. Nessas determinações, o complexo metal-ligante é colorido ou absorve radiação ultravioleta. Os agentes complexantes orgânicos também são comumente empregados nas determinações eletroquímicas e na espectrometria de fluorescência molecular.

TITULAÇÕES COM ÁCIDOS AMINOCARBOXÍLICOS

As aminas terciárias que também contêm grupos ácidos carboxílicos formam quelatos notavelmente estáveis com muitos íons metálicos.¹ Gerold Schwarzenbach foi quem primeiro reconheceu seus potenciais como reagentes analíticos em 1945. Desde esse trabalho pioneiro, os investigadores por todo o mundo descreveram aplicações desses compostos em determinações volumétricas para a maioria dos metais da tabela periódica.

O **Ácido Etilenodiaminotetracético (EDTA)** O ácido etilenodiaminotetracético – também chamado ácido (etilenodinitrilo) tetracético –, comumente abreviado para EDTA (do inglês *Ethylene Diamine Tetraacetic Acid*), é o titulante complexométrico mais largamente utilizado. O EDTA apresenta a seguinte fórmula estrutural:



Reagentes para Titulações com EDTA

O ácido livre H₄Y e a forma diidratada do sal de sódio, Na₂H₂Y · 2H₂O, estão comercialmente disponíveis com a qualidade de reagentes analíticos. O primeiro pode servir como padrão após secagem por duas horas entre 130 °C a 145 °C. Ele é então dissolvido em uma quantidade mínima de base que é necessária para sua completa dissolução.

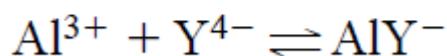
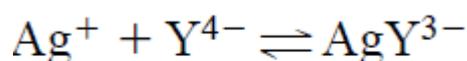
Sob condições atmosféricas normais, o sal diidratado, Na₂H₂Y · 2H₂O, contém 0,3% de umidade em excesso em relação à quantidade estequiométrica. Esse excesso é suficientemente reprodutível para permitir o uso da massa corrigida do sal na preparação direta de uma

solução padrão. Se necessário, o sal puro diidratado pode ser preparado pela secagem a 80 °C por vários dias em uma atmosfera com umidade relativa de 50%.

Inúmeros compostos que são quimicamente relacionados com o EDTA também têm sido investigados, mas parecem não oferecer vantagens significativas. Assim, aqui, limitamos nossa discussão às propriedades e aplicações do EDTA.

Complexos do EDTA com Íons Metálicos

As soluções de EDTA são particularmente úteis como titulantes porque o reagente *combina com íons metálicos na proporção de 1:1 não importando a carga do cátion*. Por exemplo, os complexos de prata e alumínio são formados pelas reações:

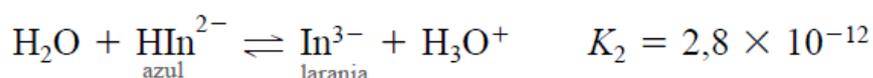
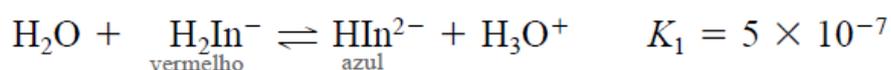


O EDTA é um reagente notável não somente porque forma quelatos com todos os cátions, exceto os dos metais alcalinos, mas também porque a maioria desses quelatos é suficientemente estável para ser empregada em titulações. Essa alta estabilidade indubitavelmente resulta dos vários sítios complexantes da molécula que dão origem a uma estrutura semelhante a uma gaiola, pela qual o cátion é efetivamente envolvido e isolado das moléculas do solvente. Uma das estruturas comuns para complexos metal/EDTA é mostrada na Figura 17-3. A habilidade do EDTA em complexar metais é responsável por seu uso difundido como um conservante alimentício e de amostras biológicas.

Indicadores para Titulações com EDTA

Perto de 200 compostos orgânicos têm sido investigados como indicadores para íons metálicos nas titulações com EDTA. Os indicadores mais comuns são descritos por Dean.² Em geral, esses indicadores são corantes orgânicos que formam quelatos coloridos com os íons metálicos em uma faixa de pM característica de um cátion em particular e do corante. Os complexos são com frequência intensamente coloridos e sua presença pode ser detectada visualmente em concentrações entre 10⁻⁶ e 10⁻⁷ mol L⁻¹.

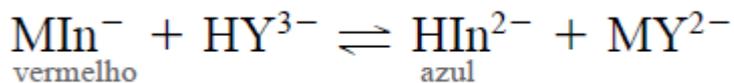
O Negro de Eriocromo T é um indicador típico de íons metálicos que é utilizado na titulação de diversos cátions comuns. A sua fórmula estrutural é mostrada na Figura 17-11. Seu comportamento como ácido fraco é descrito pelas equações



Observe que os ácidos e suas bases conjugadas têm cores diferentes. Assim, o Negro de Eriocromo T se comporta como um indicador ácido/base tanto quanto como um indicador de íons metálicos.

Os complexos metálicos do Negro de Eriocromo T são em geral vermelhos, assim como o H₂In⁻. Dessa forma, na detecção dos íons metálicos, é necessário ajustar o pH para 7 ou acima para que a forma azul da espécie, HIn²⁻, predomine na ausência de um íon metálico.

Até o ponto de equivalência na titulação, o indicador complexa o excesso do íon metálico e desse modo a solução é vermelha. Com o primeiro leve excesso de EDTA, a solução torna-se azul como conseqüência da reação



O Negro de Eriocromo T forma complexos vermelhos com mais de uma dúzia de íons metálicos, mas a constante de formação de somente alguns íons é apropriada para a detecção de um ponto final. Como mostrado no Exemplo 17-5, a aplicabilidade de um dado indicador para uma titulação com EDTA pode ser determinada a partir da alteração de pM na região do ponto de equivalência, assegurando-se que a constante de formação do complexo indicador/metálico seja conhecida.

Uma limitação do Negro de Eriocromo T é que suas soluções se decompõem lentamente quando armazenadas. Acredita-se que a solução de calmagita (Figura 17-12), um indicador que para todos os propósitos práticos apresenta comportamento idêntico ao do Negro de Eriocromo T, não sofra dessa desvantagem. Muitos outros indicadores metálicos têm sido desenvolvidos para titulações com o EDTA.⁴ Ao contrário do Negro de Eriocromo T, alguns desses indicadores podem ser usados em titulações em meios fortemente ácidos.

Métodos Titulométricos Empregando-se EDTA

Diversos tipos diferentes de métodos titulométricos podem ser utilizados com o EDTA, como descrito a seguir.

Titulação Direta

Muitos dos metais da tabela periódica podem ser determinados pela titulação com uma solução padrão de EDTA. Alguns métodos são baseados em indicadores que respondem ao próprio analito, enquanto outros são baseados na adição de um íon metálico.

Métodos Baseados em Indicadores para o Analito

Dean⁵ lista perto de 40 íons metálicos que podem ser determinados pela titulação direta com EDTA utilizando-se indicadores de íons metálicos. Os indicadores que respondem ao metal diretamente não podem ser empregados em todos os casos, ou porque não se dispõe de um indicador com uma faixa de transição apropriada ou porque a reação entre o íon metálico e o EDTA é tão lenta que torna a titulação impraticável.

Métodos Baseados em Indicadores para um Íon Metálico Adicionado

Quando não se dispõe de um bom indicador direto para o analito, pode ser adicionada uma pequena quantidade de um íon metálico para o qual se dispõe de bom indicador. O íon metálico deve formar um complexo que é menos estável que o complexo do analito. Por exemplo, indicadores para o íon cálcio são geralmente menos satisfatórios que aqueles que descrevemos para o íon magnésio. Conseqüentemente, uma pequena quantidade de cloreto de magnésio é, com freqüência, adicionada a uma solução de EDTA que será utilizada para a titulação de cálcio.

Nesse caso, o Negro de Eriocromo T pode ser usado na titulação. No estágio inicial, os íons magnésio são deslocados do seu complexo com EDTA pelos íons cálcio e ficam livres para se

combinar com o Negro de Eriocromo T, atribuindo assim uma coloração vermelha à solução. Entretanto, quando todos os íons cálcio tiverem sido complexados, os íons magnésio liberados novamente se combinam com o EDTA até que o ponto final seja observado. Este procedimento requer a padronização da solução de EDTA contra um padrão primário de carbonato de cálcio.

Métodos Potenciométricos

As medidas de potencial podem ser utilizadas para a detecção do ponto final em titulações de íons metálicos com EDTA para os quais se dispõe de eletrodos seletivos a íons. Os eletrodos desse tipo são descritos na Seção 21D-1. Além disso, o eletrodo de mercúrio pode ser sensível aos íons do EDTA e utilizado em titulações com esse reagente.

Métodos Espectrofotométricos

As medidas de absorção no UV/visível podem também ser utilizadas para determinar o ponto final das titulações (ver Seção 26A-4). Nesses casos, um instrumento responde à alteração de cor na titulação, em vez de se empregar a determinação visual do ponto final.

Métodos de Retrotitulação*

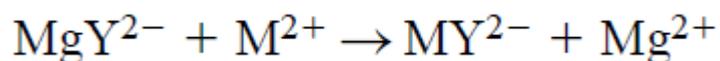
A retrotitulação é útil para a determinação de cátions que formam complexos estáveis com o EDTA e para os quais não se dispõe de um indicador satisfatório. O método é também útil para cátions como o Cr(III) e o Co(III) que reagem apenas lentamente com EDTA. Um excesso medido de solução padrão de EDTA é adicionado à solução do analito.

Após a reação se completar, o excesso de EDTA é retrotitulado com uma solução padrão de íons magnésio ou zinco, usando-se Negro de Eriocromo T ou a calmagita como indicador de ponto final. Para esse procedimento ser bem-sucedido, é necessário que os íons magnésio ou zinco formem um complexo com EDTA menos estável do que o complexo correspondente com o analito.

A retrotitulação é também útil para analisar amostras que contêm ânions, os quais, de outra forma, formariam precipitados pouco solúveis com o analito sob as condições analíticas. Nesse caso, o excesso de EDTA previne a formação de precipitados.

Métodos de Deslocamento

Nas titulações por deslocamento, um excesso não medido de uma solução contendo o complexo de EDTA com íons magnésio ou zinco é introduzido em uma solução do analito. Se o analito formar um complexo mais estável que aquele de magnésio ou zinco, ocorre o seguinte deslocamento:



em que M₂ representa o cátion do analito. O magnésio liberado ou, em alguns casos, o zinco, é então titulado com uma solução padrão de EDTA.

O Escopo das Titulações com EDTA

As titulações complexométricas com EDTA têm sido aplicadas na determinação de virtualmente todos os cátions metálicos, com exceção dos íons dos metais alcalinos. Considerando-se que o EDTA complexa a maioria dos cátions, o reagente parece, à primeira vista, ser totalmente isento de seletividade. Entretanto, na verdade, um razoável controle sobre as interferências pode ser realizado regulando-se o pH. Por exemplo, os cátions trivalentes podem geralmente ser titulados sem interferência de espécies bivalentes mantendo-se o pH da solução próximo de 1 (ver Figura 17-8). Nesse pH, os quelatos bivalentes menos estáveis não se formam em extensão significativa, mas os íons trivalentes são quantitativamente complexados.

Similarmente, os íons como os de cádmio e zinco, que formam quelatos mais estáveis com EDTA que o magnésio, podem ser determinados na presença desse último íon tamponando-se a mistura a pH 7 antes da titulação. O Negro de Eriocromo T serve como indicador para o ponto final do cádmio e do zinco sem interferência do íon magnésio porque o quelato do indicador com o magnésio não é formado nesse pH.

Finalmente, a interferência de um determinado cátion pode, às vezes, ser eliminada pela adição de um agente mascarante adequado, um ligante auxiliar, que preferencialmente forma complexos altamente estáveis com o íon potencialmente interferente.⁷ Assim, o íon cianeto é freqüentemente empregado como um agente mascarante para permitir a titulação de íons magnésio e cálcio na presença de íons como os de cádmio, cobalto, cobre, níquel, zinco e paládio. Todos esses íons formam complexos estáveis com o cianeto impedindo sua reação com o EDTA.

Métodos Eletroquímicos

Agora dedicaremos nossa atenção a vários métodos analíticos que se baseiam em reações de oxidação- redução. Esses métodos, que são descritos nos capítulos 18 a 23, incluem a titulometria de oxidação-redução, a potenciometria, a coulometria, a eletrogravimetria e a voltametria. Os fundamentos eletroquímicos necessários para a compreensão dos princípios desses procedimentos são apresentados neste capítulo.

REAGENTES OXIDANTES E REDUTORES AUXILIARES

Em uma titulação redox o analito precisa estar em um único estado de oxidação. Geralmente, entretanto, as etapas que precedem a titulação, tais como a dissolução da amostra e a separação de interferências, convertem o analito a uma mistura de estados de oxidação. Por exemplo, quando uma amostra contendo ferro é dissolvida, normalmente a solução resultante contém uma mistura de íons Fe(II) e Fe(III). Se utilizamos um oxidante padrão para determinar o ferro, primeiro precisaremos tratar a solução contendo a amostra com um agente redutor auxiliar para converter todo o ferro para Fe(II). Contudo, se planejarmos titular com um redutor padrão, o pré-tratamento com um reagente oxidante auxiliar será necessário.

Para ser útil como um pré-oxidante ou como um pré-redutor, um reagente precisa reagir quantitativamente com o analito. Além disso, qualquer excesso do reagente tem de ser facilmente removível porque, em geral, o excesso de reagente interfere na titulação em virtude de sua reação com a solução padrão.

Reagentes Redutores Auxiliares

Vários metais são bons agentes redutores e têm sido utilizados na pré-redução de analitos. Entre eles, incluem-se zinco, alumínio, cádmio, chumbo, níquel, cobre e prata (na presença do íon cloreto). Pequenas barras ou aparas do metal podem ser imersas diretamente na solução contendo o analito. Após a redução se completar, o sólido é removido manualmente e lavado. A solução do analito precisa ser filtrada para se remover os resíduos de pequenos grãos ou de pó do metal. Uma alternativa à filtração consiste no emprego de uma **coluna redutora**, como o mostrado na Figura 20-1.3. Aqui, o metal finamente dividido é mantido em um tubo de vidro vertical através do qual a solução passa sob leve vácuo. Normalmente a quantidade de metal presente em uma coluna redutora é suficiente para realizar centenas de reduções.

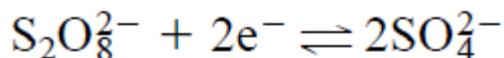
Reagentes Oxidantes Auxiliares

Bismutato de Sódio

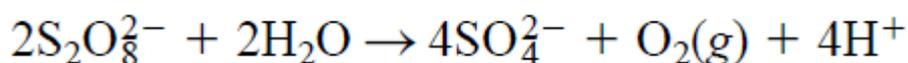
O bismutato de sódio é um poderoso agente oxidante, capaz, por exemplo, de converter quantitativamente o manganês(II) a íons permanganato. Esse sal de bismuto é um sólido pouco solúvel com uma fórmula que normalmente é escrita como NaBiO_3 , embora sua composição exata seja incerta. As oxidações são realizadas suspendendo-se o bismutato na solução contendo o analito e fervendo a mistura por um breve período. O reagente não utilizado é então removido por filtração.

Peroxidissulfato de Amônio

O peroxidissulfato de amônio, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, também é um poderoso agente oxidante. Em soluções ácidas, converte o cromo(III) a dicromato, o cério(III) a cério(IV) e o manganês(II) a permanganato. A semireação é

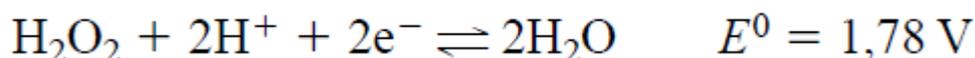


As oxidações são catalisadas por traços de íons prata. O excesso de reagente é facilmente decomposto após ebulição por um breve período:

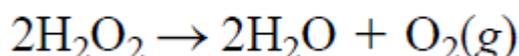


Peróxidos de Sódio e de Hidrogênio

O peróxido é um agente oxidante conveniente tanto na forma do sal de sódio sólido quanto como uma solução diluída do ácido. A semi-reação para o peróxido de hidrogênio em meio ácido é



Após a oxidação ter-se completado, a presença de excesso de reagente é eliminada por ebulição:



APLICAÇÕES DE AGENTES REDUTORES PADRÃO

As soluções padrão da maioria dos redutores tendem a reagir com o oxigênio atmosférico. Por essa razão, os redutores raramente são utilizados na titulação de analitos oxidantes; ao contrário, métodos indiretos são empregados. Os dois redutores mais comuns, íons de ferro(II) e tiosulfato, são discutidos nos parágrafos que seguem.

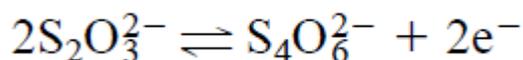
Soluções de Fe(II)

As soluções de ferro(II) são facilmente preparadas a partir do sulfato de ferro(II) e amônio, $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (sal de Mohr), ou a partir do sulfato de ferro(II) e etilenodiamina, $\text{FeC}_2\text{H}_4(\text{NH}_3)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (sal de Oesper). A oxidação do ferro(II) pelo ar ocorre rapidamente em soluções neutras, mas é inibida na presença de ácidos, com a preparação mais estável sendo feita em H_2SO_4 0,5 mol L⁻¹. Essas soluções não são estáveis por mais de um dia, se tanto. Inúmeros agentes oxidantes são convenientemente determinados pelo tratamento da solução contendo o analito com um excesso conhecido do padrão de ferro(II), seguido pela imediata titulação desse excesso com uma solução padrão de dicromato de potássio ou cério(IV) (ver as Seções 20C-1 e 20C-2). Logo antes ou logo após a titulação do analito, a razão volumétrica entre o oxidante padrão e a solução de ferro(II) é estabelecida pela titulação de duas ou três alíquotas do último com o primeiro.

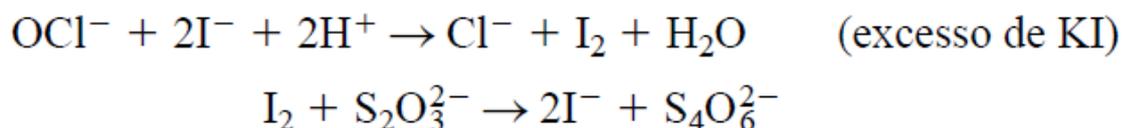
Esse procedimento tem sido aplicado a determinações de peróxidos orgânicos; hidroxilamina; cromo(VI); cério(IV); molibdênio(VI); íons nitrato, clorato e perclorato e inúmeros outros agentes oxidantes.

Tiosulfato de Sódio

O íon tiosulfato ($S_2O_3^{2-}$) é um agente redutor moderadamente forte que tem sido amplamente utilizado na determinação de agentes oxidantes por meio de um procedimento indireto que envolve o iodo como intermediário. Na presença de iodo, o íon tiosulfato é quantitativamente oxidado para formar o íon tetrationato ($S_4O_6^{2-}$), de acordo com a seguinte semi-reação



A reação quantitativa com o iodo é única. Outros oxidantes podem oxidar o íon tetrationato ao íon sulfato. O procedimento empregado na determinação de agentes oxidantes envolve a adição de um excesso de iodeto de potássio a uma solução levemente ácida do analito. A redução do analito produz uma quantidade estequiometricamente equivalente de iodo. Então, o iodo liberado é titulado com uma solução padrão de tiosulfato de sódio, $Na_2S_2O_3$, um dos poucos agentes redutores que é estável perante a oxidação pelo ar. Um exemplo desse procedimento é a determinação de hipoclorito de sódio em alvejantes. As reações são



A conversão quantitativa do íon tiosulfato ao íon tetrationato, mostrada na Equação 20-1, requer um meio com pH menor que 7. Se soluções fortemente ácidas necessitam ser tituladas, a oxidação do excesso de iodeto pelo ar precisa ser evitada pelo uso de uma atmosfera inerte, como dióxido de carbono ou nitrogênio.

Detecção de Pontos Finais em Titulações com Iodo/Tiosulfato

Uma solução de I_2 de concentração cerca de 5×10^{-6} mol L⁻¹ tem uma coloração detectável e corresponde a menos de uma gota de uma solução de iodo 0,05 mol L⁻¹ em 100 mL. Portanto, uma vez que a solução do analito seja incolor, o desaparecimento da cor do iodo pode servir como indicador em titulações com tiosulfato de sódio.

Mais comumente, as titulações envolvendo o iodo são realizadas com uma suspensão de amido como indicador. A cor azul intensa que se desenvolve na presença de iodo é creditada à absorção do iodo pela cadeia helicoidal da *b*-amilose (ver Figura 20-2), um constituinte macromolecular da maioria dos amidos. A *a*-amilose, bastante similar, forma um aduto de cor vermelha com o iodo. Essa reação não é facilmente reversível e, assim, não é desejável. No amido solúvel, comercialmente disponível, a fração *a* é removida deixando-se principalmente a *b*-amilose; as soluções indicadoras são facilmente preparadas a partir desse produto.

As suspensões aquosas de amido se decompõem em poucos dias, principalmente por causa da ação bacteriana. Os produtos de decomposição tendem a interferir nas propriedades do indicador da preparação e também podem ser oxidados pelo iodo. A velocidade de decomposição pode ser inibida pela preparação e estocagem do produto sob condições estéreis e pela adição de iodeto de mercúrio(II) ou clorofórmio como bactericidas. Talvez a alternativa mais simples seja preparar uma solução nova do indicador, o que requer apenas alguns poucos minutos, no dia em que ela será utilizada.

O amido se decompõe irreversivelmente em soluções contendo concentrações elevadas de iodo. Portanto, na titulação de soluções de iodo com íons tiosulfato, como na determinação indireta de oxidantes, a adição do indicador é adiada até que a cor da solução mude de vermelho marrom para amarelo; nesse ponto, a titulação está quase completa. O indicador pode ser adicionado ao sistema desde o início quando soluções de tiosulfato estão sendo tituladas diretamente com iodo.

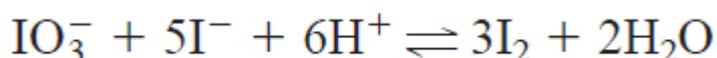
Estabilidade de Soluções de Tiosulfato de Sódio

Embora as soluções de tiosulfato de sódio sejam resistentes à oxidação pelo ar, de fato elas tendem a se decompor para formar enxofre e o íon hidrogeno-sulfito. As variáveis que influenciam a velocidade dessa reação incluem o pH, a presença de microrganismos, a concentração da solução, a presença de íons cobre(II) e a exposição à luz. Essas variáveis podem provocar alterações na concentração da solução de tiosulfato de vários pontos percentuais em um período de poucas semanas. A devida atenção a certos detalhes pode gerar soluções que necessitem de padronização apenas ocasionalmente. A velocidade da reação de decomposição aumenta significativamente à medida que a solução se torna ácida.

A causa mais importante da instabilidade de soluções neutras ou levemente alcalinas de tiosulfato são as bactérias que metabolizam o íon tiosulfato para formar os íons sulfito e sulfato, assim como enxofre elementar. Para minimizar esse problema, as soluções padrão do reagente são preparadas em condições praticamente estéreis. A atividade bacteriana parece ser mínima em pH entre 9 e 10, o que contribui, pelo menos parcialmente, para com a maior estabilidade do reagente em soluções levemente alcalinas. A presença de um bactericida, como o clorofórmio, o benzoato de sódio ou o iodeto de mercúrio(II), também diminui a decomposição.

Padronização de Soluções de Tiosulfato

O iodato de potássio é um excelente padrão primário para soluções de tiosulfato. Nessa aplicação, quantidades conhecidas do reagente de grau padrão primário são dissolvidas em água contendo um excesso de iodeto de potássio. Quando essa mistura é acidificada com um ácido forte, a reação



ocorre instantaneamente. Então, o iodo liberado é titulado com a solução de tiosulfato. A estequiometria da reação é



Outros padrões primários para o tiosulfato de sódio são o dicromato de potássio, o bromato de potássio, o hidrogenoiodato de potássio, o hexacianoferrato(III) de potássio e o cobre metálico. Todos esses compostos liberam quantidades estequiométricas de iodo quando tratados com excesso de iodeto de potássio.

Aplicações das Soluções de Tiosulfato de Sódio

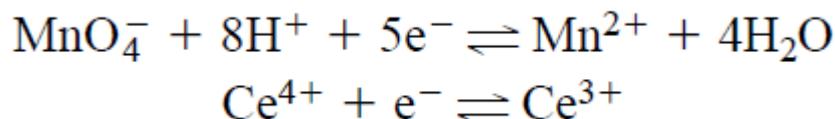
Inúmeras substâncias podem ser determinadas pelo método indireto envolvendo a titulação com tiosulfato de sódio; aplicações típicas estão resumidas na Tabela 20-2.

TABELA 20-2

Algumas Aplicações do Tiosulfato de Sódio como Redutor		
Analito	Semi-reação	Condições Especiais
IO ₄ ⁻	$\text{IO}_4^- + 8\text{H}^+ + 7\text{e}^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{I}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	Soluções ácidas
	$\text{IO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{IO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	Soluções neutras
IO ₃ ⁻	$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	Ácido forte
BrO ₃ ⁻ , ClO ₃ ⁻	$\text{XO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons \text{X}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	Ácido forte
Br ₂ , Cl ₂	$\text{X}_2 + 2\text{I}^- \rightleftharpoons \text{I}_2 + 2\text{X}^-$	
NO ₂ ⁻	$\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{NO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$	
Cu ²⁺	$\text{Cu}^{2+} + \text{I}^- + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{CuI}(\text{s})$	
O ₂	$\text{O}_2 + 4\text{Mn}(\text{OH})_2(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Mn}(\text{OH})_3(\text{s})$	Solução alcalina
	$\text{Mn}(\text{OH})_3(\text{s}) + 3\text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	Solução ácida
O ₃	$\text{O}_3(\text{g}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$	
Peróxido orgânico	$\text{ROOH} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{ROH} + \text{H}_2\text{O}$	

Oxidantes Fortes –Permanganato de Potássio e Cério(IV)

As soluções do íon permanganato e do íon cério(IV) são reagentes oxidantes fortes cujas aplicações são muito parecidas. As semi-reações para os dois são



O potencial formal mostrado para a redução do cério(IV) é para soluções em ácido sulfúrico 1 mol L⁻¹. Em ácido perclórico 1 mol L⁻¹ e ácido nítrico 1 mol L⁻¹, os potenciais são 1,70 V e 1,61 V, respectivamente. As soluções de cério(IV) nos dois últimos ácidos não são muito estáveis e, assim, têm aplicações limitadas.

A semi-reação mostrada para os íons permanganato ocorre somente em soluções de ácidos fortes de concentração 0,1 mol L⁻¹ ou maior. Em meio menos ácido do produto pode ser o Mn(III), Mn(IV) ou Mn(VI), dependendo das condições.

TABELA 20-3

Alguns Oxidantes Comuns Empregados como Soluções Padrão					
Reagente e Fórmula	Produto da Redução	Potencial Padrão, V	Padronizado com	Indicador*	Estabilidade [†]
Permanganato de potássio, KMnO ₄	Mn ²⁺	1,51 [‡]	Na ₂ C ₂ O ₄ , Fe, As ₂ O ₃	MnO ₄ ⁻	(b)
Bromato de potássio, KBrO ₃	Br ⁻	1,44 [‡]	KBrO ₃	(1)	(a)
Cério(IV), Ce ⁴⁺	Ce ³⁺	1,44 [‡]	Na ₂ C ₂ O ₄ , Fe, As ₂ O ₃	(2)	(a)
Dicromato de potássio, K ₂ Cr ₂ O ₇	Cr ³⁺	1,33 [‡]	K ₂ Cr ₂ O ₇ , Fe,	(3)	(a)
Iodo, I ₂	I ⁻	0,536 [‡]	BaS ₂ O ₃ · H ₂ O, Na ₂ S ₂ O ₃	amido	(c)

*(1) α -naftoflavona; (2) complexo ferro(II) 1,10-fenantrolina (ferroína); (3) ácido difenilamino sulfônico.

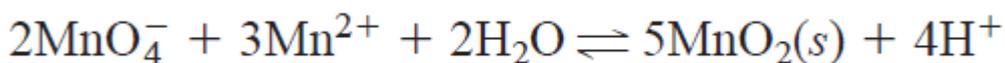
[†](a) Estável indefinidamente; (b) moderadamente estável, requer padronização periódica; (c) relativamente instável, requer padronização freqüente.

[‡] E^0 em H₂SO₄ 1 mol L⁻¹.

Detecção de Pontos Finais

Uma propriedade útil de uma solução de permanganato de potássio é sua cor púrpura intensa, que é suficiente para servir de indicador para a maioria das titulações. Se você adicionar apenas entre 0,01 e 0,02 mL de uma solução 0,02 mol L⁻¹ de permanganato a 100 mL de água, você poderá perceber a cor púrpura da solução resultante. Se a solução for muito diluída, o ácido difenilamino-sulfônico ou o complexo de ferro(II) com 1,10-fenantrolina (ver Tabela 19-2) podem fornecer um ponto final satisfatório.

O ponto final do permanganato não é permanente porque o excesso de íons permanganato reage lentamente com os íons manganês(II) presentes em concentração relativamente elevada no ponto final, de acordo com a reação



A constante de equilíbrio para essa reação é de cerca de 1047, que indica que a concentração do íon permanganato no equilíbrio é incredivelmente pequena, mesmo em meio fortemente ácido. Felizmente, a velocidade na qual esse equilíbrio é alcançado é tão baixa que a cor que identifica o ponto final desaparece apenas ligeiramente durante um período, digamos, de cerca de 30 segundos.

As soluções de cério (IV) têm coloração amarelo-laranja, mas sua cor não é suficientemente intensa para atuar como um indicador em titulações. Diversos indicadores redox estão disponíveis para as titulações com soluções padrão de cério(IV). Entre eles, o mais amplamente utilizado é o complexo de ferro (II) com a 1,10-fenantrolina ou, ainda, um dos seus derivados substituídos (ver a Tabela 19-2).

Preparação e Estabilidade das Soluções Padrão

As soluções aquosas de permanganato não são totalmente estáveis em virtude da oxidação da água:



Embora a constante de equilíbrio para essa reação indique que os produtos são favorecidos, as soluções de permanganato, quando adequadamente preparadas, são razoavelmente estáveis porque a reação de decomposição é lenta. Ela é catalisada pela luz, calor, ácidos, bases, manganês(II) e dióxido de manganês.

Soluções moderadamente estáveis do íon permanganato podem ser preparadas se os efeitos desses catalisadores, particularmente o dióxido de manganês, são minimizados. O dióxido de manganês é um contaminante presente até mesmo no permanganato de potássio sólido de melhor qualidade. Além disso, esse composto é formado em soluções do reagente recentemente preparadas, como consequência da reação do íon permanganato com a matéria orgânica e poeira presentes na água utilizada para preparar a solução. A remoção do dióxido de manganês por filtração, antes da padronização, aumenta significativamente a estabilidade das soluções padrão de permanganato.

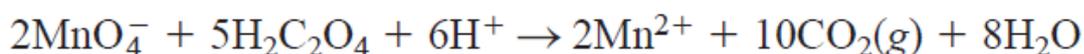
Antes da filtração, a solução do reagente fica em repouso por cerca de 24 horas ou é aquecida por um período curto para acelerar a oxidação da matéria orgânica geralmente presente em pequenas quantidades em água destilada e desionizada. O papel não pode ser empregado na filtração porque o permanganato reage com ele para formar mais dióxido de manganês.

As soluções padronizadas de permanganato devem ser armazenadas no escuro. A filtração e a repadronização são requeridas se a presença de sólido é detectada na solução ou nas paredes do frasco de armazenagem. Em qualquer um desses casos, a repadronização a cada uma ou duas semanas é uma boa medida preventiva.

As soluções contendo excesso de permanganato jamais devem ser aquecidas, pois elas se decompõem em decorrência da oxidação da água. Essa decomposição não pode ser compensada pelo uso de um branco. Entretanto, é possível titular soluções ácidas aquecidas de redutores com permanganato sem qualquer erro, desde que o reagente seja adicionado de forma suficientemente lenta para que um grande excesso de permanganato não se acumule.

Padronização de Soluções de Permanganato e Cério (IV)

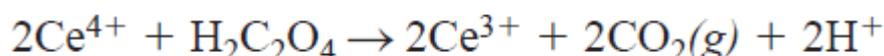
O oxalato de sódio é largamente utilizado como padrão primário. Em soluções ácidas, o íon oxalato é convertido ao ácido não dissociado. Portanto, sua reação com o permanganato pode ser descrita por



A reação entre o íon permanganato e o ácido oxálico é complexa e se processa lentamente mesmo sob temperaturas elevadas, a menos que o manganês(II) esteja presente como um catalisador. Portanto, quando os primeiros poucos mililitros do permanganato padrão são adicionados a uma solução a quente de ácido oxálico, vários segundos são necessários antes do desaparecimento da cor do permanganato. À medida que a concentração do manganês(II) aumenta, entretanto, a reação se processa mais e mais rapidamente como resultado da autocatálise.

Tem sido observado que quando as soluções de oxalato de sódio são tituladas entre 60 °C e 90 °C, o consumo de permanganato é entre 0,1% e 0,4% menor que o teórico, provavelmente

em razão da oxidação de uma fração do ácido oxálico. Esse pequeno erro pode ser evitado pela adição de 90% a 95% do permanganato de potássio necessários à solução a frio do oxalato. Após o permanganato de potássio adicionado ter sido totalmente consumido (conforme indicado pelo desaparecimento da cor), a solução é aquecida até cerca de 60 °C e titulada até o aparecimento da cor violeta que persista por aproximadamente 30 segundos. A desvantagem desse procedimento é que ele requer o conhecimento prévio da concentração aproximada da solução de permanganato, assim um volume inicial adequado pode ser adicionado: na maior parte das vezes, a titulação direta da solução a quente de ácido oxálico é adequada (geralmente, os resultados são entre 0,2% e 0,3% maiores). Se maior exatidão é necessária, a titulação direta da solução a quente de uma alíquota do padrão primário pode ser substituída por titulações de duas ou três alíquotas adicionais nas quais as soluções não sejam aquecidas antes do final. O oxalato de sódio também é largamente utilizado para padronizar as soluções de Ce(IV). A reação entre Ce⁴⁺ e H₂C₂O₄ é



Normalmente as padronizações do Ce(IV) com o oxalato de sódio são realizadas a 50 °C em uma solução de ácido clorídico contendo monoclóreto de iodo como catalisador.

Uso das Soluções de Permanganato de Potássio e Cério (IV)

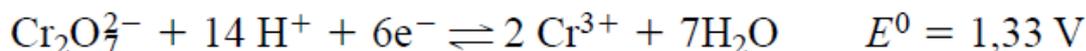
A Tabela 20-5 lista algumas das muitas aplicações de soluções de permanganato e de cério (IV) na determinação volumétrica de espécies inorgânicas. Ambos os reagentes também têm sido aplicados a determinações de compostos orgânicos que contêm grupos funcionais oxidáveis.

TABELA 20-5

Algumas Aplicações de Soluções de Permanganato de Potássio e Cério(IV)		
Substância Desejada	Semi-reação	Condições
Sn	$\text{Sn}^{2+} \rightleftharpoons \text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^-$	Pré-redução com Zn
H ₂ O ₂	$\text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	
Fe	$\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$	Pré-redução com SnCl ₂ ou com os redutores de Jones ou de Walden
Fe(CN) ₆ ⁴⁻	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + \text{e}^-$	
V	$\text{VO}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{V}(\text{OH})_4^{3+} + \text{e}^-$	Pré-redução com amálgama de Bi ou SO ₂
Mo	$\text{Mo}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MoO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3\text{e}^-$	Pré-redução com o redutor de Jones
W	$\text{W}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{WO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3\text{e}^-$	Pré-redução com Zn ou Cd
U	$\text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	Pré-redução com o redutor de Jones
Ti	$\text{Ti}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{TiO}^{2+} + 2\text{H}^+ + \text{e}^-$	Pré-redução com o redutor de Jones
H ₂ C ₂ O ₄	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	
Mg, Ca, Zn, Co, Pb, Ag	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	Oxalatos metálicos fracamente solúveis filtrados, lavados e dissolvidos em ácido; o ácido oxálico liberado é titulado
HNO ₂	$\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	Tempo de reação de 15 min; o excesso de KMnO ₄ é retrotitulado
K	$\text{K}_2\text{NaCo}(\text{NO}_2)_6 + 6\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + 6\text{NO}_3^- + 12\text{H}^+ + 2\text{K}^+ + \text{Na}^+ + 11\text{e}^-$	Precipitado com K ₂ NaCo(NO ₂) ₆ ; filtrado e dissolvido em KMnO ₄ ; o excesso de KMnO ₄ é retrotitulado
Na	$\text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	Precipitado como NaZn(UO ₂) ₂ (OAc) ₆ ; filtrado lavado, dissolvido; U é determinado como descrito anteriormente

Dicromato de Potássio

Em suas aplicações analíticas, o íon dicromato é reduzido ao íon verde cromo(III):



Geralmente, as titulações empregando o dicromato são realizadas em soluções preparadas em ácido clorídrico ou ácido sulfúrico 1 mol L⁻¹. Nesses meios, o potencial formal para a semi-reação varia entre 1,0 e 1,1 V.

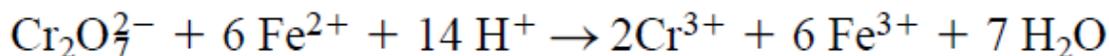
As soluções de dicromato de potássio são estáveis indefinidamente, podem ser fervidas sem decomposição e não reagem com o ácido clorídrico. Além disso, o reagente padrão primário está disponível comercialmente e a um preço acessível. As desvantagens do dicromato de potássio, quando comparado ao cério(IV) e ao íon permanganato, são o baixo potencial de eletrodo e a lentidão de sua reação com certos agentes redutores.

Preparação de Soluções de Dicromato

Para a maioria das aplicações, o dicromato de potássio de grau reagente é suficientemente puro para permitir a preparação direta das soluções; simplesmente, o sal é seco a 150-200 °C antes de ser pesado. A cor laranja de uma solução de dicromato não é intensa o suficiente para seu uso na detecção do ponto final. Contudo, o ácido difenilaminossulfônico (ver a Tabela 19-2) é um excelente indicador para as titulações com esse reagente. A forma oxidada do indicador é violeta e sua forma reduzida é essencialmente incolor; portanto, a mudança de cor observada em uma titulação direta é de verde, do cromo(III), para violeta.

Aplicação das Soluções de Dicromato de Potássio

A principal utilização do dicromato é na titulação de ferro(II) baseada na reação



Freqüentemente, essa titulação é realizada na presença de concentrações moderadas de ácido clorídrico

A reação do dicromato com o ferro (II) tem sido amplamente utilizada na determinação indireta de uma variedade de agentes oxidantes. Nessas aplicações, um excesso medido de uma solução de ferro (II) é adicionado a uma solução ácida contendo o analito. Então, o excesso de ferro (II) é titulado com dicromato de potássio padrão (ver a Seção 20B-1). A padronização da solução de ferro (II) por meio de titulação com dicromato é realizada concomitantemente porque as soluções de ferro (II) tendem a se oxidar pela ação do ar. Esse método tem sido aplicado na determinação de nitrato, clorato, permanganato e íons dicromato, assim como para os peróxidos orgânicos e diversos outros agentes oxidantes.

Iodo

O iodo é um agente oxidante fraco empregado primariamente na determinação de redutores fortes. A descrição mais precisa da semi-reação do iodo nessas aplicações é



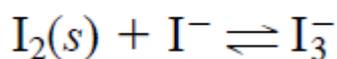
em que I₃⁻ é o íon triiodeto.

As soluções padrão de iodo têm aplicações relativamente limitadas comparadas com outros oxidantes descritos aqui por causa de seu potencial de eletrodo significativamente inferior. Ocasionalmente, entretanto, esse baixo potencial é vantajoso porque confere um grau de seletividade que torna possível a determinação de agentes redutores fortes na presença de redutores fracos. Uma vantagem importante do iodo é a disponibilidade de um indicador

sensível e reversível para as titulações. Entretanto, as soluções de iodo carecem de estabilidade e precisam ser padronizadas regularmente.

Propriedades das Soluções de Iodo

O iodo não é muito solúvel em água (0,001 mol L⁻¹). Para se obter soluções de concentrações analíticas úteis do elemento, o iodo é comumente dissolvido em soluções moderadamente concentradas de iodeto de potássio. Nesse meio, o iodo é razoavelmente solúvel, em consequência da reação

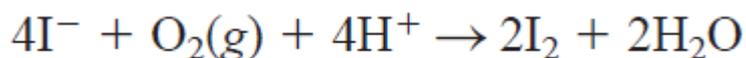


O iodo se dissolve lentamente em soluções de iodeto de potássio, particularmente se a concentração de iodeto for baixa. Para garantir a completa dissolução, o iodo sempre é dissolvido em um pequeno volume de uma solução concentrada de iodeto de potássio, tomando-se o cuidado de se evitar a diluição da solução concentrada até que o último traço de iodo sólido tenha desaparecido. Caso contrário, a concentração da solução diluída aumenta gradativamente com o tempo. Esse problema pode ser evitado filtrando-se a solução em um cadinho de vidro sinterizado antes da padronização.

As soluções de iodo não têm estabilidade por inúmeras razões, uma delas é a volatilidade do soluto. As perdas de iodo a partir de um frasco aberto ocorrem em um período relativamente curto, mesmo na presença de um excesso de íons iodeto. Além disso, o iodo ataca a maioria dos materiais orgânicos vagarosamente.

Conseqüentemente, as rolhas ou tampas de borracha nunca são empregadas para fechar os frascos do reagente e precisam ser tomadas precauções para proteger as soluções padrão do contato com poeira e vapores orgânicos.

A oxidação do íon iodeto pelo ar também provoca alterações na concentração de uma solução de iodo:



Em contraste com outros efeitos, essa reação provoca um aumento na concentração de iodo. A oxidação pelo ar é intensificada por ácidos, calor e luz.

Padronização e Aplicação das Soluções de Iodo

As soluções de iodo podem ser padronizadas contra o tiosulfato de sódio anidro ou o tiosulfato de bário mono-hidratado, ambos disponíveis comercialmente. A reação entre o iodo e o tiosulfato de sódio é discutida em detalhes na Seção 20B-2. Geralmente, as soluções de iodo são padronizadas contra soluções de tiosulfato de sódio que, por sua vez, tenham sido padronizadas contra soluções de iodato de potássio ou dicromato de potássio (ver a Seção 20B-2). A Tabela 20-6 resume os métodos que empregam o iodo como um agente oxidante.

TABELA 20-6

Algumas Aplicações das Soluções de Iodo

Substância Determinada	Semi-reação
As	$\text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
Sb	$\text{H}_3\text{SbO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{SbO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
Sn	$\text{Sn}^{2+} \rightleftharpoons \text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^-$
H_2S	$\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{S}(s) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
SO_2	$\text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{e}^-$
N_2H_4	$\text{N}_2\text{H}_4 \rightleftharpoons \text{N}_2(g) + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
Ácido ascórbico	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6 \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$

GENERALIDADES

As unidades de pesos e medidas adotadas neste livro são as do Sistema Nacional de Metrologia.

Quadro 1 – Grandezas, unidades e símbolos de acordo com o SI

Grandeza	Unidade SI	
	Nome	Símbolo
Comprimento	Metro	m
Massa	Quilograma	kg
Tempo	Segundo	s
Corrente elétrica	Ampère	A
Temperatura termodinâmica	Kelvin	K
Quantidade de matéria	Mol	mol
Intensidade luminosa	Candela	cd
Força	Newton	N
Energia	Joule	J
Pressão	Pascal	Pa
Superfície	Metro quadrado	m ²
Volume	Metro cúbico	m ³
Concentração	Mol por metro cúbico	mol/m ³
Temperatura	Grau Celsius	°C
Diferença de potencial elétrico	Volt	V

A expressão “até peso constante” significa que os valores obtidos em duas pesagens sucessivas diferem, no máximo, em 0,0005 g por grama de substância.

As temperaturas são dadas em graus Celsius (centígrados). Quando não for especificada a temperatura em que devem ser feitas as determinações, subentende-se que seja à “temperatura ambiente”, isto é, entre (20 - 25)°C.

Por “banho-maria” entende-se o processo de aquecimento no qual a substância é contida em recipiente mergulhado em água mantida em ebulição, ou em outras temperaturas, quando forem especificadas.

A expressão “mm de mercúrio”, usada para as medidas de pressão, refere-se ao uso de manômetros ou barômetros calibrados em relação à pressão exercida por uma coluna de mercúrio de igual número de milímetros de altura, a uma temperatura de 0°C, medida num ambiente em que a aceleração da gravidade é normal.

Densidade relativa é o termo empregado nos métodos analíticos como sinônimo de peso específico. Representa a relação entre a massa aparente de uma substância, ao ar, a 20°C e a massa de igual volume de água mantida nas mesmas condições de temperatura e pressão.

Porcentagens são dadas, conforme as circunstâncias, em uma das quatro formas:

- por cento m/m (massa por massa), expressando o número de gramas de substâncias contido em 100 g do produto
- por cento m/v (massa por volume), expressando o número de gramas de substâncias contido em 100 mL do produto
- por cento v/v (volume por volume), expressando o número de mililitros de substâncias em 100 mL do produto
- por cento v/m (volume por massa), expressando o número de mililitros por 100 g do produto.

As concentrações das soluções de sólidos em líquidos são expressas em porcentagens de massa em volume (m/v), e as de líquidos em líquidos, em porcentagens de volume em volume (v/v) ou pela expressão soluções (a + b), indicando “a” o número de gramas ou mililitros da substância e “b” o número de mililitros de água adicionada. Por exemplo: HCl (1+2) significa uma solução preparada adicionando-se 1 volume de HCl a 2 volumes de água.

As soluções tituladas empregadas nas análises volumétricas são soluções de concentrações definidas. Todas as soluções contidas neste livro estão expressas em molaridade, de acordo com a recomendação da *International Union of Pure and Applied Chemistry* - IUPAC. Molar, M ou 1 M indica que a solução contém o peso do mol da substância de interesse por litro de solução. Entretanto, no caso de acidez titulável, o resultado pode ser expresso em: “acidez em solução Normal” ou em miliequivalentes por litro ou por quilo, quando a legislação vigente assim o indicar.

Soluções indicadoras ou indicadores são as substâncias que se empregam, em solução ou *in natura*, para estabelecer o ponto final desejado de uma reação química ou para medir a concentração de íons de hidrogênio, ou pH.

Os recipientes utilizados para as medidas volumétricas devem ser calibrados tendo-se em vista a temperatura em que foram graduados. Devem ser de vidro neutro e estar perfeitamente limpos. A limpeza pode ser feita com solventes orgânicos (éter, acetona); solução de hidróxidos ou detergentes; mistura sulfocrômica, seguida de lavagens sucessivas com água comum (8 vezes) e água (3 vezes).

Nas medições de volume, o nível inferior do menisco do líquido contido nos recipientes deve aflorar o traço de aferição; somente nos casos de líquidos fortemente corados é que se deve usar como referência a borda superior do menisco.

Os volumes medidos com vidraria de precisão (bureta, pipeta, balão volumétrico etc.) devem ser considerados com precisão até a 2ª casa após a vírgula. O mesmo se aplica para pesagens em balança analítica, que devem ser feitas com precisão até a 4ª casa após a vírgula. Neste livro não foram colocados, nos métodos, esses algarismos significativos.

O termo “água” refere-se a água destilada, exceto quando houver outra especificação e também no caso em que a água não fizer parte da análise, como por exemplo, no caso do banho-maria.

O termo “éter” refere-se a éter etílico, livre de peróxidos.

O termo “álcool” refere-se a álcool etílico a 95%, v/v. Soluções alcoólicas x% podem ser preparadas pela diluição de x mL de álcool a 95% e completadas a 100 mL com água.

Álcool absoluto é aquele com 99,5% de álcool em volume.

Os ácidos e os hidróxidos utilizados são sempre os concentrados, a menos que, na técnica, seja indicada a diluição.

Tabela 2 – Características de concentração de alguns reagentes

Reagentes	Densidade (kg/L)	Porcentagem m/m
Ácido sulfúrico	1,84	95 – 98
Ácido clorídrico	1,19	36,5 – 38,0
Ácido nítrico	1,42	69,0 – 71,0
Ácido fosfórico	1,69	85,0
Ácido acético	1,05	99,7
Hidróxido de amônio	0,90	28 – 30

Se não houver outra especificação, solução de fenolftaleína usada como indicador é uma solução alcoólica a 1%; a solução de metilorange é uma solução aquosa a 0,1% e a de vermelho de metila usada, também, como indicador é uma solução alcoólica a 0,1%.

Soluções reagentes prontas, oferecidas no comércio, devem ser analisadas antes de sua utilização em metodologias específicas, pois podem conter tampões, agentes quelantes, estabilizantes ou outros compostos que podem interferir nas análises.

Solução sulfocrômica de limpeza é preparada a partir de uma das seguintes formas:

a) Adicione 1 L de ácido sulfúrico comercial a aproximadamente 35 mL de solução aquosa saturada de dicromato de sódio.

b) Dissolva cuidadosamente 200 g de dicromato de potássio e 170 mL de ácido sulfúrico comercial em água e leve a 1000 mL.

Estes reagentes podem ser de grau técnico. Use somente após uma primeira lavagem por meios convencionais, isto é, com detergente e após secagem. Esta mistura tem alto custo e é perigosa. Use repetidas vezes até que ela esteja diluída ou apresente uma coloração acinzentada ou esverdeada. Descarte cuidadosamente com bastante água. Estas operações devem ser realizadas por pessoal treinado.

As preparações das principais soluções tituladas e dos reagentes usualmente empregados neste livro estão descritos no apêndice.

Os métodos qualitativos e quantitativos descritos neste livro estão numerados em ordem sequencial, independentemente do capítulo ao qual pertencem, objetivando facilitar sua utilização como referência, nos casos de habilitação, acreditação, ou mesmo troca de informações entre analistas de laboratórios distintos.