**E1- *Titulação Potenciométrica de Ácido Fosfórico em Biotônico Fontoura***

**1. Introdução**

A determinação de ácidos, como o ácido fosfórico, em amostras coloridas pode ser feita por meio de uma titulação ácido-base desde que o pH do titulado seja medido com o auxílio de um pHmetro, não sendo necessário o uso de indicadores visuais, cuja mudança de cor poderia ser de difícil percepção.

Este tipo de titulação é chamada de Titulação potenciométrica e o pH (ou o potencial) do titulado é medido a cada incremento de titulante adicionado. Nesse procedimento, a titulação é finalizada quando o pH tiver variado significativamente, em relação ao pH inicial e, o ponto final (PF) é determinado matematicamente com base na curva de titulação, construída usando os dados experimentais. Um dos métodos bastante utilizados para este fim é o emprego das curvas de 1a ou 2a derivada (da curva de titulação) *versus* o volume de titulante. No caso do uso da 1a derivada, o PF coincide com o volume de titulante que corresponde ao ponto de máximo, enquanto que no uso da 2a derivada, o PF corresponde ao volume em que a 2a derivada é igual a zero.

**2. Objetivo**

Determinar o teor de ácido fosfórico em Biotônico Fontoura/ou coca-cola ou pepsi por meio de titulação potenciométrica.

**3. Procedimento**

***3.1. Calibração do Eletrodo de Vidro***

a. Ligar o pHmetro e a aguardar 10 min para estabilização;

b. Lavar o eletrodo de vidro com água destilada e secar com papel absorvente;

c. Selecionar o modo de calibração (cal);

d. Mergulhar o eletrodo na solução tampão pH 4,00 e aguardar a estabilização;

e. Lavar o eletrodo de vidro com água destilada e secar com papel absorvente;

f. Mergulhar o eletrodo na solução tampão pH 7,00 e aguardar a estabilização;

g. Lavar o eletrodo de vidro com água destilada e secar com papel absorvente.

**3.2.** Titulação Potenciométrica – sera realizado experimento com uma solução padrão de ácido fosfórico fornecida e uma amostra real (refrigerante ou biotônico fontoura)

***a\_* Titulação de ácido fosfórico** com NaOH padronizada ~ 1,0 mol L-1 (verificar a concentração exata no seu rótulo).

 Transferir uma alíquota de cerca de 1,5 g da solução de H3PO4 para um béquer e avolumar com água destilada, conforme for necessário. Titular com a solução de NaOH padronizada, usando alíquotas de 0,5 mL sucessivas até aproximadamente pH 11,0. Medir e anotar o valor de pH da solução antes de iniciar a titulação e após cada adição de titulante com o auxílio de um potenciômetro e um eletrodo de vidro combinado. Caso o volume adicionado seja ligeiramente diferente de 0,5 mL, anote-o precisamente. (Repetir esse procedimento).

 **b- Titulação de ácido fosfórico em amostra biotônico fontoura**

a. Pipetar 10 mL da amostra de Biotônico Fontoura num béquer de 100 mL, contendo uma barrinha magnética, e adicionar água destilada até cobrir o eletrodo.

b. Colocar o béquer sobre o agitador magnético, montar o eletrodo de vidro de modo a ficar próximo ao fundo do béquer, sem tocar na barrinha.

c. Verifique se a quantidade de água foi suficiente para cobrir a **membrana de junção líquida** (ver figura) e caso não tenha sido, adicionar um pouco mais de água. (realizar experimento em duplicata).

d. Preparar 100 mL de solução NaOH 0,25 mol L-1 a partir de solução estoque de NaOH 1,0 mol L-1.

e. Ao terminar a titulação usando NaOH 0,25 mol L-1, lavar o eletrodo e guardá-lo no compartimento contendo solução de KCl.

Lavar toda vidraria e deixar na bandeija.

**c-** **Determinação de ácido fosfórico em refrigerante**

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

b. Titulação potenciométrica da amostra de refrigerante com NaOH – Transferir 50 mL do refrigerante descarbonatado para um béquer e avolumar com água destilada, conforme for necessário. Titular com a solução de NaOH padronizada, usando alíquotas de 0,5 mL sucessivas até aproximadamente pH 10,5.

Caso o volume adicionado seja ligeiramente diferente de 0,5 mL, anote-o precisamente. Medir e anotar o valor de pH da solução antes de iniciar a titulação e após cada adição de titulante com o auxílio de um potenciômetro e um eletrodo de vidro combinado.

**Relatório**

a. Construir e mostrar o gráfico pH *versus* volume de titulante;

b. Calcular a 1a derivada para a curva obtida, e construir um gráfico de dpH/dV *versus* volume de titulante;

c. Determinar, graficamente, o 1o e o 2o pontos de equivalência para a titulação utilizando a curva da 1a e 2a derivada, comente os resultados obtidos.

d- Estimar os valores de pKa1 e pKa2 com base na curva de titulação. Comparar os valores obtidos experimentalmente com os da literatura.

e-. Indicar o erro relativo para a concentração obtida em “d” e comentar se houve diferença significativa entre o uso do 1o e do 2o ponto de equivalência.

d. Calcular o teor de ácido fosfórico em mol L-1 e g L-1 da amostra de refrigerante/biotônico, utilizando o volume do 1o e 2o ponto de equivalência. Comentar sobre os resultados obtidos, determinar qual ponto confere um valor mais exato (comparando com o valor esperado – rótulo);

***E.2 - Titulação Condutimétrica de HCl e HAc com NaOH***

Objetivos do experimento:

* Estabelecer a forma da curva de titulação entre: ácido forte/ base forte; ácido fraco/ base forte e da mistura de ácido forte com ácido fraco/base forte.
* Determinar a concentração das duas soluções fornecidas e da mistura de ácidos que deve ser preparada.

Referências: D. T. Sawyer: Instrumental methods of analysis

 Skoog e west: Fundamentals of Instrumental Analysis

 A.I. Vogel: Química Analítica Quantitativa.

Aparelhagem: condutivímetro (A)

célula de condutividade (de imersão) (B)

Vidraria: 01 bureta de 25,00 mL- 01 pisseta- 01 béquer de 400 mL

 02 frascos contendo amostras desconhecidas de ácidos

 01 balão de 100,0 mL para preparo da mistura de ácidos (ver roteiro)

01 balão de 250,0 mL para preparo da solução padrão de NaOH-0,2000-M por diluição de solução estoque (~ 1,0000 M)- 02 béqueres de 150 mL- 01 béquer de 250 mL para lavagem do eletrodo- 01 funil-01 pipeta volumétrica de 25,00 mL- 02 pipetas volumétricas de 10,00 mL- 01 pipeta volumétrica de 50,00 mL- 01 conta-gotas- 01 pró-pipeta- 01 garra dupla, 01 garra pequena, 01 mufa-agitador magnético e barra magnética

Reagentes fornecidos: amostra desconhecida de HCl e de HAc, Fenolftaleína, solução padrão estoque de NaOH ~1,0000 M


#### A

**B**

Esquema experimental:

Procedimento:

1. Preparar 250,0 mL de uma solução de NaOH 0,2000 M por diluição de solução padrão ~ 1,0000 M.
2. Colocar 10,00 mL da amostra desconhecida de HCl, em um béquer de 150 mL. Adicionar uma quantidade de água desionizada suficiente para cobrir toda a célula de condutividade. Titular esta solução com NaOH padrão. Adicionar algumas gotas de fenolftaleína para seguir a titulação visual.
3. Registrar a condutância com agitação magnética constante, tomando medidas a cada 0,5 mL adicionado. CUIDADO, NÃO TOCAR A CÉLULA NA BARRA MAGNÉTICA !!!!!
4. ATENÇÃO. As medidas devem ser feitas sempre com a maior sensibilidade da escala. A titulação deve passar pelo menos 50 % do ponto final determinado pelo mudança da cor.
5. Repetir cada titulação por 3X para cálculo do desvio padrão da amostra desconhecida de HCl.
6. Repetir o procedimento acima (3-5) com 10,00 mL da amostra desconhecida de HAc. Neste caso, faça medidas em intervalos mais curtos (0,20 mL) no início da titulação.
7. Repetir o procedimento acima (3-5) com 10,00 mL da amostra desconhecida contendo a mistura de ácidos.
8. Atenção. Lavar cuidadosamente toda a vidraria e célula antes e após cada titulação com bastante água desionizada.

Tratamento dos dados:

1. Traçar todas as curvas de condutância em gráficos individuais com a correção de volume.
2. Determinar o ponto final das curvas individuais e montar uma tabela contendo a média de cada titulação e o desvio observado.
3. Calcular a concentração das soluções de HCl, HAc. Comparar com o valor obtido na titulação da mistura.
4. Comparar os resultados obtidos com os dados fornecidos pelo docente.
5. Discutir as diferenças observadas nas curvas em função das amostras.

Questões:

1. Explicar a função de cada componente no esquema experimental.
2. Qual é o princípio básico das medidas de condutância?
3. Por que as curvas têm formas diferentes? Explicar cada um dos três tipos de curvas obtidas no experimento acima.
4. Por que o experimento pede para fazer correção de volume? Quando esse procedimento pode ser negligenciado?

Destino dos resíduos:

Após cada titulação, descartar as soluções dos béqueres num recipiente apropriado para descarte de ácidos e bases. Depois de realizadas todas as titulações, a solução de NaOH (0,2000 M) que restar deve ser descartada no mesmo recipiente. Faça o mesmo com o restante das amostras desconhecidas.

***E.3 - Eletrodo seletivo a íons: determinação de fluoreto com análise de flúor em creme de dental –***

***(potenciometria direta- método da adição de padrão)***

**Objetivos do experimento:**

* Aprender a operar um equipamento de eletrodo de íon seletivo
* Determinação de íons fluoreto em água
* Determinação de fluoreto em creme dental

**Referências:** Skoog e West: Fundamentals of Instrumental Analysis

Brett, CMA, Brett, ANO, Oxford Science Publ., 1998

Harris, D. C., Análise Química Quantitativa, LTC editora, 6ª edição, 2005.

**Aparelhagem:** pHmetro – Adwa (**A**)

 eletrodo indicador de fluoreto (**B**)

 termopar

**Vidraria:** 03 béqueres de 100 mL - 01 balão de 100,0 mL- 01 proveta de 100,0 mL- 01 conta-gotas- 01 pisseta, pró-pipeta - 01 big jack - 01 bacia- bastão de vidro- 01 pipeta volumétrica de 5,00 mL- 01 pipeta volumétrica de 25,00 mL-1 micropipeta de 200 µL-2 garras pequenas, 01 garra grande e 03 mufas

**Reagentes fornecidos:** solução padrão de fluoreto -1000 ppm- amostra desconhecida de fluoreto em água – creme dental **(trazer de casa)**- ácido clorídrico 6 molL-1

**Esquema experimental:**

****

**Procedimento:**

(**Atenção:** NaF é altamente tóxico e corrosivo!. Utilizar luva de proteção para manipulá-lo. Em contato com a pele lave com bastante água).

1. Transferir 25,00 mL de tampão TSAB para um béquer de 100 mL (**ATENÇÃO utilizar a pipeta calibrada para estas transferências**) **(rotule béquer A)**
2. Ler e anotar o potencial medido: E/mV vs Eref. = \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_
3. Transferir volumes (ver tabela 1) da solução de 1000 ppm para o béquer (agite bem a solução após cada adição e meça cuidadosamente o valor de potencial). A partir dos valores obtidos, determine o coeficiente angular (S) e a ordenada da relação E = f ln [F]. **APÓS CADA ADIÇÃO DE PADRÃO CRONOMETRAR EXATOS 2 MINUTOS PARA ANOTAR O VALOR DE POTENCIAL. ESTE PROCEDIEMTNO DEVE SER PARA TODAS AS ADIÇÕES EFETUADAS A PARTIR DAQUI**
4. Transferir 25,00 mL de tampão TSAB para o béquer contendo os eletrodos, iniciar a agitação, adicionar 250 μL da amostra de enxaguante bucal e após 2 minutos ler o potencial. Eamostra = mV
5. Transferir volumes (ver tabela 1) da solução de 1000 ppm para o béquer (agite bem a solução após cada adição e meça cuidadosamente o valor de potencial). A partir dos valores obtidos, determine o coeficiente angular (S) e a ordenada da relação E = f ln [F].

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **Volume de padrão de fluoreto a adicionar****(uL)** | **Potencial medido****Béquer A****(TSAB)** | **Potencial medido****Béquer B****(amostra 1)** | **Potencial medido****Béquer B****(amostra 2)** |
| **10** |  |  |  |
| **50** |  |  |  |
| **50** |  |  |  |
| **50** |  |  |  |
| **50** |  |  |  |
| **100** |  |  |  |

**Tratamento de dados:**

 Determinação de S :

* Trace a curva do potencial obtido no béquer A vs. logaritmo da concentração de fluoreto padrão. A partir dos valores obtidos, determine o coeficiente angular (S = (RT/nF)) e a ordenada da relação (k) da equação. Compare o valor do coeficiente angular S obtido e o valor teórico (59,1 mV, T = 25 ºC).



* Determinar a concentração de fluoreto pelo método da adição de padrão para a amostra de água e de creme dental.



 Vo = volume inicial; Vp = volume de padrão adicionado.

* Comente as diferenças com o gráfico anterior.
* Compare os resultados obtidos com o valor de referência apresentado pelo fabricante.

**Questões:**

* 1. **Quais são os interferentes esperados para este tipo de análise?**
	2. **Por que é necessário manter o pH próximo de 5,0?**

**Destino dos resíduos:**

Ao término do experimento a solução tampão pode ser descartada diretamente na pia uma vez que seu pH está próximo de 5 e não contem nenhum sal nocivo ao meio ambiente. Todas as soluções utilizadas na determinação da concentração de fluoreto podem ser também descartadas na pia.