

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA SUPERIOR DE AGRICULTURA "LUIZ DE QUEIROZ"
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS EXATAS
LCE 116 - QUÍMICA ANALÍTICA INORGÂNICA PRÁTICA
AULA PRÁTICA 6 - 2023

1. REAÇÕES DE OXIRREDUÇÃO

Em eletroquímica, os termos oxidação e redução referem-se, respectivamente, à perda e ao recebimento de elétrons por uma espécie química. Considerando-se esses conceitos, tem-se então que as reações químicas de oxirredução são aquelas em que há transferência de elétrons entre as espécies químicas envolvidas. Nessas reações, a espécie que doa elétrons é chamada de agente redutor ao passo que a espécie que retira elétrons da outra e que, portanto, os recebe, é denominada agente oxidante.

Como transferências de elétrons não são explicitadas em equações representativas de reações químicas, torna-se necessário recorrer a alguns artifícios para se constatar se uma reação química envolve oxidação e redução. Desse modo, propôs-se o conceito de número de oxidação (NOX) de modo a permitir que transferências de elétrons fossem detectadas em reações químicas. Por definição, o número de oxidação de um átomo em uma substância corresponde à carga que ele apresentaria caso se encontrasse no estado de íon monoatômico. Desse modo, o NOX consiste em uma carga hipotética que é atribuída a um átomo utilizando-se algumas regras, as quais são apresentadas abaixo:

- a. Em um composto neutro a soma de todos os valores de NOX é igual a zero;
- b. Nas substâncias simples o NOX é igual a zero. Ex. H_2 , N_2 , etc;
- c. Para íons monoatômicos o NOX é igual à carga do íon. Ex. Cu^{2+} ;
- d. Em íons poliatômicos a soma dos NOX de todos os átomos é igual à carga do íon. Ex. $Cr_2O_7^{2-}$;
- e. O hidrogênio tem NOX +1; nos hidretos metálicos o NOX -1;
- f. O oxigênio tem NOX -2; nos peróxidos, compostos que apresentam a ligação -O-O-, o oxigênio tem NOX -1. Exemplo de peróxido: H_2O_2 ;
- g. Os metais alcalinos têm NOX +1;
- h. Os metais alcalinos terrosos têm NOX +2;
- i. Os halogênios (F, Cl, Br, I, At) têm NOX -1.

Reações de oxirredução constituem o fundamento da chamada volumetria de oxirredução, técnica analítica que consiste na realização de titulação para a quantificação de analitos passíveis de sofrerem oxidação ou redução.

2. QUANTIFICAÇÃO DE CARBONO OXIDÁVEL

Um dos métodos baseados em volumetria de oxirredução utilizado para a quantificação de carbono vinculado à compostos orgânicos é denominado Método de Walkley-Black. Nesse método, uma amostra contendo carbono orgânico é colocada em contato com o íon dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) em meio ácido.

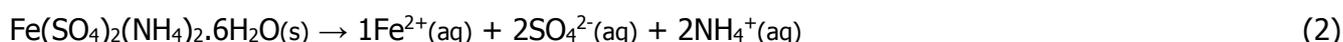
O carbono presente nos compostos orgânicos apresenta número de oxidação igual zero e pode ser oxidado pelo íon dicromato, reação que é favorecida quando ocorre em meio ácido e que pode ser representada pela seguinte equação:



Ao se considerar as regras de atribuição de NOX apresentadas acima, pode-se concluir que o elemento crômio (Cr) apresenta NOX igual a +6 quando faz parte do ânion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ e NOX +3 quando se encontra no estado de íon monoatômico (Cr^{3+}). Desse modo, o crômio sofre redução (NOX + 6 para NOX +3) quando reage com o carbono; assim pode-se dizer que o crômio do dicromato “retira” elétrons do carbono e os “toma” para si. Em outras palavras, o crômio do dicromato promove a oxidação do carbono e sofre redução. Por essa razão, o crômio do íon dicromato é o agente oxidante da reação. O carbono, por sua vez, tem o NOX variando de 0, quando se encontra no estado monoelementar (C), a +4 quando se encontra fazendo parte do CO_2 . Logo, o carbono se tornou “mais positivo” devido à perda de elétrons, ou seja, o carbono sofreu oxidação e doou seus elétrons para o crômio do dicromato sendo, por essa razão, o agente redutor da reação.

Na reação representada pela equação (1) pode-se notar que 2 mols de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ oxidam 3 mols de C; outra informação importante referente à essa reação é a de que na determinação de carbono faz-se a adição de dicromato em excesso, ou seja, em quantidade suficiente para oxidar todo o carbono e ainda haver uma sobra do mesmo.

O dicromato é adicionado em excesso para que na próxima etapa da análise a sua “sobra” seja quantificada por meio da reação com o cátion Fe^{2+} , presente em solução padronizada de sulfato ferroso amoniacal [$\text{Fe}(\text{SO}_4)_2(\text{NH}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$], composto que se dissocia segundo a seguinte equação:



Na equação (2) verifica-se que a dissolução de 1 mol de sulfato ferroso amoniacal dá origem a 1 mol do cátion Fe^{2+} .

A etapa final da quantificação de carbono consiste então na reação em meio ácido entre a “sobra” do ânion dicromato e o íon Fe^{2+} . Essa reação é representada pela seguinte equação:



Ao se considerar novamente as regras de atribuição de NOX apresentadas no início da presente nota, pode-se concluir que o elemento crômio (Cr) apresenta NOX igual a +6 quando faz parte do ânion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ e NOX +3 quando se encontra no estado de íon monoatômico (Cr^{3+}). Desse modo, o crômio sofre redução (NOX + 6 para NOX +3) quando reage com o íon Fe^{2+} ; assim pode-se dizer que o crômio do dicromato “retira” elétrons do Fe^{2+} e os “toma” para si. Em outras palavras, o crômio do dicromato promove a oxidação do cátion Fe^{2+} e sofre redução. Por essa razão, o crômio do íon dicromato é o agente oxidante da reação. O cátion Fe^{2+} , por sua vez, tem o NOX variando de +2, a +3. Logo, o ferro se tornou “mais positivo” devido à perda de um elétron, ou seja, o ferro sofreu oxidação e doou um elétron para o crômio do dicromato sendo, por essa razão, o agente redutor da reação. Sob o ponto de vista analítico, a informação fundamental fornecida pela equação (3) consiste no fato de que 6 mols de Fe^{2+} reduzem 1 mol de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

Finalmente, outra informação importante consiste no fato de que há necessidade de que a concentração molar da solução de sulfato ferroso amoniacal seja exatamente conhecida para que a quantificação de carbono apresente elevado grau de exatidão. Todavia, o sal $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2(\text{NH}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($392,14 \text{ g mol}^{-1}$) não é um padrão primário e, desse modo, uma solução aquosa preparada por meio de sua dissolução pode apresentar concentração real de Fe^{2+} ligeiramente diferente daquela calculada por meio de relações estequiométricas. Como o K_2CrO_4 é um padrão primário, utiliza-se o mesmo em uma prova em branco para se determinar a concentração molar exata de Fe^{2+} na solução de sulfato ferroso amoniacal. Nessa prova em branco são seguidos todos os procedimentos adotados para a análise da amostra sem, contudo, a adição da mesma ao meio de reação.

3. PROCEDIMENTO

Uma amostra de solo será utilizada para a exemplificação numérica da aplicação da volumetria de oxirredução para a quantificação de carbono oxidável. O carbono pode ocorrer no solo fazendo parte, principalmente, da matéria orgânica humificada, ou seja, da matéria orgânica totalmente decomposta e estabilizada. Em solos calcários o carbono é também encontrado sob a forma de carbonatos de cálcio como a calcita e a dolomita.

3.1 PREPARO DA AMOSTRA DE SOLO

Secar a amostra de solo ao ar, destorroá-la e passá-la em peneira com 2 mm de abertura de malha. A amostra assim preparada recebe o nome de terra fina seca ao ar (TFSA).

3.2 REAGENTES

3.2.1 Solução de dicromato de potássio 0,16 mol L⁻¹ (0,16 mmol mL⁻¹)

Transferir 47,0688 g de K₂Cr₂O₇ (294,18 g mol⁻¹) para béquer de 1 L, adicionar +/-800 mL de água deionizada, dissolver o sal, transferir a solução para balão volumétrico de 1 L e completar seu volume com água deionizada.

3.2.2 Solução de sulfato ferroso amoniacal +/- 0,1000 mol/L (0,1000 mmol mL⁻¹)

Transferir 39,2 g de Fe(SO₄)₂(NH₄)₂.6H₂O (392,14 g mol⁻¹) para béquer de 1 L, adicionar +/-800 mL de água deionizada, dissolver o sal, transferir a solução para balão volumétrico de 1 L e completar seu volume com água deionizada.

3.2.3 Ácido sulfúrico concentrado (H₂SO₄) (d = 1,84, 98%)

3.2.4 Solução de ácido fosfórico (H₃PO₄) 25% (v/v)

Transferir 300 mL de água deionizada para béquer de 1 L e adicionar 250 mL de solução concentrada de ácido fosfórico. Após o resfriamento, transferir para balão volumétrico de 1 L e completar seu volume com água deionizada.

3.2.5 Solução de difenilamina sulfonato de bário 0,32% (m/v)

Transferir 0,3200 g de difenilamina sulfonato de bário para béquer de 100 mL, adicionar 70 mL de água deionizada. Após a dissolução, transferir para balão volumétrico de 100 mL e completar seu volume com água deionizada.

3.3 REALIZAÇÃO DA PROVA EM BRANCO

A realização da prova em branco visa determinar a concentração molar exata de Fe(II) na solução de sulfato ferroso amoniacal. Para tanto, deve-se proceder aos seguintes passos:

3.3.1 Transferir 10 mL de solução de $K_2Cr_2O_7$ 0,16 mmol mL⁻¹ para balão volumétrico de 100 mL; em seguida adicionar lentamente 10 mL de H_2SO_4 concentrado. Após resfriamento da mistura, adicionar cerca de 60 mL de água deionizada e homogeneizar a mistura. Aguardar novamente o resfriamento da mistura e então completar o volume do balão com água deionizada.

3.3.2 Transferir para frasco de Erlenmeyer de 250 mL:

- ✓ 20 mL da mistura $K_2Cr_2O_7$ + H_2SO_4 contida no balão (pipeta volumétrica);
- ✓ 3 mL de solução de ácido fósforo 25% (v/v) (dispensador);
- ✓ +/- 50 mL de água destilada (proveta);
- ✓ 5 gotas do indicador difenilamina sulfato de bário 0,32% (m/v).

3.3.3 Preencher uma bureta com solução de sulfato ferroso amoniacal +/- 0,1000 mmol mL⁻¹ e titular a solução preparada no item 3.3.2 até a mistura apresentar cor verde. Anotar o volume consumido na titulação (V_{BRANCO}).

3.4 OXIDAÇÃO DO CARBONO CONTIDO NA AMOSTRA DE SOLO

3.4.1 Transferir, com o auxílio de um cachimbo, 1,00 cm³ de TFSA para balão volumétrico de 100 mL;

3.4.2 Adicionar 10 mL de solução de $K_2Cr_2O_7$ 0,16 mmol mL⁻¹ e homogeneizar;

3.4.3 Adicionar lentamente 10 mL de H_2SO_4 concentrado e aguardar por 30 minutos;

3.4.5 Após a mistura esfriar, adicionar cerca de 60 mL de água e homogeneizar a mistura. Aguardar novamente a mistura esfriar e completar o volume do balão com água deionizada;

3.4.6 Aguardar a decantação das partículas de solo;

3.4.7 Transferir para frasco de Erlenmeyer de 250 mL:

- ✓ 20 mL do extrato (pipeta volumétrica);
- ✓ 3 mL de solução de ácido fósforo 25% (v/v) (dispensador);
- ✓ +/- 50 mL de água destilada (proveta);
- ✓ 5 gotas do indicador difenilamina sulfato de bário 0,32% (m/v).

3.4.8 Preencher uma bureta com solução de sulfato ferroso amoniacal +/- 0,10 mmol mL⁻¹ e titular a solução preparada no item 3.4.7 até a mistura apresentar cor verde. Anotar o volume consumido na titulação ($V_{AMOSTRA}$).

4 CÁLCULOS

4.1 Exemplo ilustrativo

Considere-se, a título de exemplo, os seguintes dados:

4.1.1 Volume de solo analisado: **1 cm³**

4.1.2 Densidade do solo: **1,3 g cm⁻³**

4.1.2 Volume da solução de sulfato ferroso amoniacal +/- 0,10 mmol mL⁻¹ consumido na titulação da alíquota (20 mL) da mistura obtida na **PROVA EM BRANCO: 18,8 mL**

4.1.3 Volume da solução de sulfato ferroso amoniacal +/- 0,10 mmol mL⁻¹ consumido na titulação da alíquota (20 mL) do extrato obtido a partir da **AMOSTRA DE SOLO: 14,4 mL**

4.1.4 Eficiência média da oxidação do carbono pelo dicromato: **77%**

4.1.5 Teor médio de carbono da matéria orgânica humificada: **58% (m/m)**

4.2 Cálculo da concentração molar exata da solução de sulfato ferroso amoniacal

Na **PROVA EM BRANCO** foram adicionados 10 mL da solução de K₂Cr₂O₇ 0,16 mol L⁻¹ (0,16 mmol mL⁻¹) em balão volumétrico de 100 mL. Como a concentração molar corresponde à relação entre o número de mmols do soluto e o volume da solução expresso em mL ($M = n/V$), tem-se que $n = MV$. Logo, como não houve redução do crômio, o número de mmols de K₂Cr₂O₇ presente no balão foi de 0,16 mmol mL⁻¹ x 10 mL, ou seja, 1,6 mmols de K₂Cr₂O₇.

A dissociação do sal K₂Cr₂O₇ é representada pela seguinte equação:

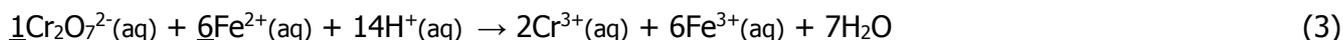


Assim, no balão havia 1,6 mmols de Cr₂O₇²⁻.

Como o volume do balão foi completado a 100 mL, a concentração molar de Cr₂O₇²⁻ no mesmo foi igual a 1,6 mmols / 100 mL = 0,016 mmol mL⁻¹ ou 0,016 mol L⁻¹.

Em seguida, tomou-se uma alíquota de 20 mL da mistura K₂Cr₂O₇ + H₂SO₄ para titulação; assim, o número de mmols de Cr₂O₇²⁻ presente no frasco de titulação foi igual a 0,016 mmol mL⁻¹ x 20 mL = 0,32 mmols.

Como anteriormente mencionado, a redução do Cr(VI) pelo cátion Fe(II) ocorre segundo a seguinte equação:



Segundo a equação (3), 6 mmols de Fe^{2+} reduzem 1 mmol de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$; assim, por meio de regra de três simples e direta ter-se-á que 0,32 mmols de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ serão reduzidos por 1,92 mmols de Fe^{2+} . Como o volume de solução de sulfato ferroso amoniacal consumido na titulação do teste em branco foi igual a 18,8 mL, tem-se que a concentração molar de Fe^{2+} na solução titulante foi igual a $1,92 \text{ mmol} / 18,8 \text{ mL} = 0,1021 \text{ mmol mL}^{-1}$ ou $0,1021 \text{ mol L}^{-1}$. Como 1 mmol de sulfato ferroso amoniacal $[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2(\text{NH}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ contém 1 mmol de Fe^{2+} (Eq. 2) a concentração molar exata de sulfato ferroso amoniacal será igual a $0,1021 \text{ mol L}^{-1}$ ou $0,1021 \text{ mmol mL}^{-1}$.

4.3 Cálculo da sobra de dicromato no extrato da amostra de solo

Na titulação do dicromato feita na alíquota do extrato da amostra de solo foram consumidos 14,4 mL de solução contendo $0,1020 \text{ mmol mL}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$.

Como a concentração molar corresponde à relação entre o número de mmols do soluto e o volume da solução expresso em mL ($M = n/V$), tem-se que $n = MV$. Assim $\text{mmols Fe}^{2+} = 0,1021 \text{ mmol mL}^{-1} \times 14,4 \text{ mL} = 1,4702 \text{ mmols de Fe}^{2+}$ consumidos na titulação.

A redução do dicromato pelo cátion Fe^{2+} é representada por:



Se 6 mmols de Fe^{2+} reduzem 1 mmol de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ tem-se que 1,4702 mmols de Fe^{2+} reduziram 0,245 mmols de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

O volume do extrato da amostra de solo era de 100 mL (**3.4.1**); no entanto, apenas 20 mL desse extrato foram titulados com sulfato ferroso amoniacal; assim em 20 mL analisados do extrato havia 5 vezes menos volume de solo ($1 \text{ cm}^3 / 5 = 0,2 \text{ cm}^3$) e 5 vezes menos o número de mmols de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ que foram colocados em contato com o solo para a oxidação do carbono ($1,6 \text{ mmol} / 5 = 0,32 \text{ mmol}$). Nesse mesmo volume analisado de extrato houve, como visto logo acima, a sobra de 0,245 mmols de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

4.4 Cálculo da quantidade de dicromato que reagiu com o carbono

A quantidade total do íon dicromato adicionada à amostra contendo carbono é igual à quantidade que reagiu com o carbono somada à quantidade que sobrou dessa reação. Logo, para o volume analisado de extrato (5 vezes menor que 100 mL):

$$\text{mmol Cr}_2\text{O}_7^{2-} \text{ adicionado} = \text{mmol Cr}_2\text{O}_7^{2-} \text{ oxidou o carbono} + \text{mmol Cr}_2\text{O}_7^{2-} \text{ sobrou} \quad (5)$$

Substituindo na equação (5)

$$0,32 \text{ mmols} = \text{mmol Cr}_2\text{O}_7^{2-} \text{ oxidou o carbono} + 0,245 \text{ mmols}$$

Logo:

$$\text{mmol Cr}_2\text{O}_7^{2-} \text{ oxidou o carbono} = 0,32 \text{ mmol} - 0,245 \text{ mmol}$$

$$\text{mmol Cr}_2\text{O}_7^{2-} \text{ oxidou o carbono} = 0,075 \text{ mmol}$$

4.5 Cálculo da quantidade de carbono que foi oxidada pelo dicromato

A oxidação do carbono pelo Cr(VI) é representada pela seguinte equação:



Se 2 mmols de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ oxidam 3 mmols de C, 0,075 mmols de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ oxidaram 0,1125 mmols de carbono.

Como a eficiência média da oxidação é de 77%, tem-se que a oxidação completa resultaria em $0,1125 / 0,77 = 0,1461$ mmols de carbono ou $0,1461 \text{ mmol} \times 12 \text{ mg/mmol} = 1,7532 \text{ mg}$ de carbono.

4.6 Cálculo do teor percentual em massa de carbono na amostra de solo

Os 1,7532 mg de C determinados na análise estavam originalmente contidos em $0,2 \text{ cm}^3$ de solo ($1 \text{ cm}^3 / 5$). Como a densidade do solo era de $1,3 \text{ g cm}^{-3}$, o volume de $0,2 \text{ cm}^3$ de solo corresponderá a uma massa de 0,26 g ou 260 mg. Essa massa corresponde a 100% da massa reduzida analisada; nessa massa de solo havia 1,7532 mg de carbono. Assim, se 260 mg correspondem a 100% da amostra, 1,7532 mg corresponderão a **0,67% (m/m)**. Assim, em 100 g de solo há 0,67 g de carbono; logo em 1000 g de solo haverá 6,7 g de carbono, o que corresponde a **6,7 g kg⁻¹**.

4.7 Cálculo do teor de matéria orgânica do solo

Por convenção, considera-se que o carbono determinado por dicromatometria corresponde ao carbono que faz parte da matéria orgânica (MO) humificada, que, por sua vez, consiste na matéria orgânica completamente decomposta ou completamente estabilizada. Também, por convenção, considera-se que o teor médio de carbono da matéria orgânica humificada é igual a 58% (m/m). Assim, se em 100 g de matéria orgânica há 58 g de carbono, conclui-se que a conversão do teor de carbono em teor de matéria orgânica é efetuada multiplicando-se o teor de carbono pelo fator 1,72 (100/58).

Logo, no caso do exemplo, ter-se-á que:

$$\text{MO} = 1,72 \times \text{C} \text{ ou } \text{MO} = 1,72 \times 0,67\% = 1,15 \text{ \% (m/m)}$$

$$\text{MO} = 1,72 \times \text{C} \text{ ou } \text{MO} = 1,72 \times 6,70 \text{ g kg}^{-1} = 11,5 \text{ g kg}^{-1}$$