



UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos  
Departamento de Ciências Biológicas

# Roteiros de aulas práticas de Química Analítica

Profa. Dra. Mariza Pires de Melo

---

## Química Analítica ZAB0266 – Aula Prática 1

---

### Análise de Cátions dos Grupos I e II

#### 1. Introdução

##### 1.1. Química Analítica Qualitativa

Quando os métodos analíticos são comparados de acordo com a quantidade de substância que está sendo analisada, a seguinte classificação pode ser feita:

**Macroanálise:** utiliza-se de béquer de 250 mL ou tubo de ensaio grande quando se faz alguma precipitação a quantidade de sólido formada é grande e deve ser filtrado usando um funil e papel de filtro.

**Semimicroanálise:** a quantidade de substância usada na análise é cerca de 10 a 20 vezes menor que na macroanálise. Trabalha-se com tubos de ensaios com capacidade de 5 a 10 mL. Nas reações envolvendo precipitação, o sólido é separado da fase aquosa mediante centrifugação ou por meio de microfiltração em pequenos funis.

**Microanálise:** a quantidade de amostra é aproximadamente 100 vezes menor que a quantidade usada em macroanálise. Geralmente esta técnica envolve reações de gota feitas em placas de porcelana ou mesmo o uso de um microscópio para exame de reações microcristalográficas.

Neste curso, as reações serão desenvolvidas na escala de semimicro e, para isso, o volume das soluções envolvidas no procedimento proposto variará desde algumas gotas até alguns mL. Será realizada a identificação de íons em solução aquosa, isto quer dizer que se existir NaCl, por exemplo, serão identificadas independentemente os ânions Cl<sup>-</sup> e os cátions Na<sup>+</sup>. A identificação dos íons será feita através de reações químicas que levam à produção de precipitados, reações coloridas ou liberação de gás.

Um fato importante é que **para se identificar um íon, é preciso que ele esteja em solução**. Assim, para **identificação** de um **elemento é preciso dissolver a amostra**, principalmente quando se tratar de sais insolúveis em água. Os cátions dos metais são agrupados conforme suas propriedades químicas semelhantes (Tabela 1).

**Tabela 1.** Classificação analítica dos cátions.

Grupo I	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Li <sup>+</sup>				
Grupo II	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Sr <sup>2+</sup>	Ba <sup>2+</sup>				
Grupo III	Cr <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>
Grupo IV A	Cu <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Hg <sup>2+</sup>	Bi <sup>3+</sup>			
Grupo IV B	As <sup>3+</sup>	As <sup>5+</sup>	Sb <sup>3+</sup>	Sb <sup>5+</sup>	Sn <sup>2+</sup>	Sn <sup>4+</sup>		
Grupo V	Ag <sup>+</sup>	Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>					

#### 1.2. Cátions do Grupo I: Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> e NH<sub>4</sub><sup>+</sup>

Os íons dos metais alcalinos  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$  são os maiores cátions do período à que pertencem, possuem carga pequena e a estrutura de gás nobre. Por esses motivos, têm uma fraca atração por ânions e moléculas, e como consequência a maioria de seus sais são solúveis em água e seus íons raramente formam complexos. O íon amônio está incluído neste grupo porque apresenta propriedades químicas semelhantes.

Este grupo de cátions **não possui um reagente específico** para separá-los e a **identificação de cada um deve ser feita numa solução contendo todos os íons sem prévia separação**.

### 1.3. Cátions do Grupo II: $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Sr}^{2+}$ e $\text{Ba}^{2+}$

O grupo II de cátions é constituído pelos íons dos metais alcalinos terrosos, os quais são caracterizados pela **insolubilidade** de seus **carbonatos** e pela **solubilidade** de seus **sulfetos** em água (Tabela 2).

**Tabela 2.** Produtos de solubilidade em água de alguns compostos dos cátions do grupo II, a 25°C.

Cátions Ânions	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Sr}^{2+}$	$\text{Ba}^{2+}$
$\text{OH}^-$	$5,9 \times 10^{-12}$	-	-	-
$\text{CO}_3^{2-}$	$1,0 \times 10^{-5}$	$4,8 \times 10^{-9}$	$7,0 \times 10^{-10}$	$4,9 \times 10^{-9}$
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	$8,6 \times 10^{-5}$	$2,3 \times 10^{-9}$	$5,6 \times 10^{-8}$	$2,3 \times 10^{-8}$
$\text{SO}_4$	-	$6,1 \times 10^{-5}$	$2,8 \times 10^{-7}$	$1,1 \times 10^{-10}$
$\text{CrO}_4^{2-}$	-	$7,1 \times 10^{-4}$	$3,6 \times 10^{-6}$	$1,2 \times 10^{-10}$

### 1.4. Fundamentos do teste da chama

A determinação de elementos constituintes de algumas substâncias é importante para que se possa realizar uma análise qualitativa. Esse tipo de análise pode ser feito por via seca e por via úmida. Entre as análises por via seca encontra-se o ensaio de chama. Para compreender o que ocorre nos ensaios de coloração de chama, é necessário conhecer a estrutura da chama não luminosa do bico de Bunsen. A chama produzida pela queima de um gás num bico de Bunsen apresenta três partes (Figura 1):

**Zona Neutra:** Região fria, que provém da boca do tubo; nela não ocorre queima de gás.

**Zona Redutora:** Região não muito quente, que se divide em duas partes:

**Superior (a)** - localizada na ponta interna azul, é rica em carbono incandescente e útil para reduzir incrustações de óxidos a metal.

**Inferior (b)** - situada na borda interna do manto próximo ao cone azul, nela os gases redutores se misturam com o oxigênio do ar.

**Zona Oxidante:** Região muito quente, capaz de atingir 1100°C. Localiza-se acima da zona redutora e divide-se em duas partes:

**Inferior (c)** - situada na borda mais externa da zona neutra, pode ser usada para oxidação de substâncias dissolvidas em pérolas de Bórax, carbonato de sódio ou sal microcósmico.

**Superior (d)** - não tão quente quanto a inferior, é a ponta não luminosa da chama, em que há excesso de oxigênio. Pode ser usada para todos os processos de oxidação.

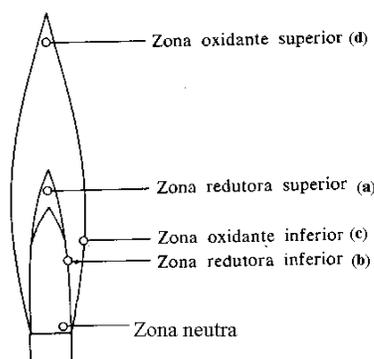


Figura 1. Regiões da chama do bico de Bunsen.

A **zona oxidante** de uma chama possui **energia** suficiente para **ativar os elétrons de determinados cátions, fazendo-os saltar para níveis mais energéticos**. Como essa condição é altamente instável, o elétron retorna à sua condição inicial, **liberando a energia recebida na forma de um fóton**, cujo **comprimento de onda** corresponde a uma determinada **cor**. Esta cor é característica da espécie do cátion. Deve-se ressaltar que um elemento não emite apenas um único comprimento de onda, e sim determinados comprimentos que, em conjunto, formarão a coloração específica do elemento. Assim, pode-se **INFERIR** a presença de um determinado cátion em um sal pela cor que a chama apresenta em contato com a amostra (Tabela 3).

**Tabela 3.** Cores de chama características para os cloretos de alguns metais.

<b>Metal</b>	<b>Cor da chama</b>	<b>Cor da chama com vidro de cobalto</b>
<b>Sódio</b>	amarelo forte	amarelo
<b>Potássio</b>	lilás	lilás
<b>Cálcio</b>	laranja avermelhado	laranja avermelhado
<b>Estrôncio</b>	vermelho	vermelho
<b>Bário</b>	verde	amarelo
<b>Cobre</b>	verde	azul

Para esta prova usa-se bico de Bunsen ajustado para produzir chama azul, a qual é observada contra um anteparo negro com o auxílio de um fio de platina ou de níquel-cromo de cerca de 3 cm de comprimento preso a um bastão de vidro.

O fio deve ser limpo aquecendo-o rubro na chama e, em seguida mergulhando-o em uma solução de HCl concentrado. Este processo deve ser repetido várias vezes até que o fio, quando aquecido, não apresenta coloração alguma na chama.

**O teste da chama para o sódio é tão sensível e persistente que mesmo traços deste metal produzem uma cor amarela intensa que encobre toda a cor devido a qualquer outro íon presente na amostra.** O teste de chama para o **íon potássio é menos sensível do que o teste para o sódio**. O potássio dá uma coloração violeta que se extingue rapidamente à chama e **é facilmente mascarada pelo sódio**. Pode-se utilizar um vidro espesso de azul de cobalto para absorver a luz amarela do sódio e permitir que a cor da chama do potássio seja observada.

Ao fazer-se o teste da chama, deve-se sempre utilizar sais umedecidos com ácido clorídrico concentrado, isto porque nitratos e sulfatos não apresentam chamas coloridas com a mesma intensidade daquela proveniente de cloretos, que apresenta maior volatilidade. Nitratos e sulfatos decompõem a chama produzindo óxidos que não se volatilizam facilmente.

Assim, **o teste de chama não é por si só conclusivo para identificação de íons em geral**, mas é um ótimo complemento para o teste mais específico para um determinado cátion, como uma reação de precipitação (formação de composto pouco solúvel).

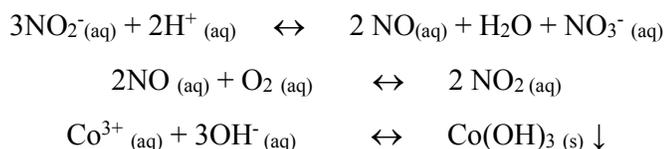
### 1.5. Teste do cobaltonitrito de sódio para potássio e amônio

A identificação do íon potássio também pode ser feita através da precipitação com hexanitritocobaltato (III) de sódio (cobaltonitrito de sódio).

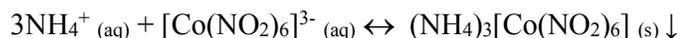


A composição do **precipitado alaranjado** varia entre  $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$  e  $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ , dependendo da concentração dos íons sódio e da temperatura da solução. **O teste é feito em meio tamponado a pH ~5 com tampão ácido acético/acetato.** A **finalidade** de se fazer a precipitação em meio tamponado é para **evitar** que em um meio fortemente ácido ou básico ocorra a **decomposição** do reagente. Em **meio mais ácido** o Co(III) é reduzido a Co(II) tornando a **solução rosada**. Já em **meio fortemente básico**, ocorre a precipitação do  $\text{Co}^{3+}$  como  $\text{Co}(\text{OH})_3$ , de **coloração preta**.

A precipitação do íon potássio é rápida em soluções concentradas na presença de certos reagentes, porém é **lenta em soluções diluídas**.



**Íons amônio** ( $\text{NH}_4^+$ ) também **reagem com cobaltonitrito** formando um precipitado amarelo,  $(\text{NH}_4)_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ , de **aparência idêntica ao sal do potássio**. Por isso, **no caso de amostras com suspeita de mistura destes cátions, antes de se fazer este teste** com cobaltonitrito para o **potássio** deve-se **eliminar qualquer traço de  $\text{NH}_4^+$**  na amostra.

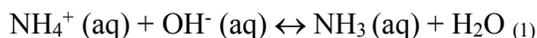


**Para eliminar os íons amônio** da amostra utiliza-se o seguinte procedimento:

Tomar 3 gotas de solução da amostra num tubo de ensaio, adicionar 8 gotas de uma solução de NaOH 4 M e aquecer cuidadosamente o tubo, até que o papel vermelho tornassol umedecido com água destilada não acuse o desprendimento de  $\text{NH}_3$ , através da coloração azul. Neutralizar a solução com a solução com ácido acético diluído e testar o potássio de acordo com o procedimento convencional. Um precipitado amarelo de  $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$  indica a presença de potássio.

**A presença do íon amônio em solução pode ser detectada através de outro procedimento:** primeiramente, adiciona-se um excesso de base forte (NaOH) para converter o íon  $\text{NH}_4^+$  em amônia ( $\text{NH}_3$ ). A amônia liberada é detectada através de um **papel tornassol**, umedecido com água destilada, colocado próximo à boca do tubo, o qual **se torna azul**.

A reação envolvida neste teste pode ser expressa pela seguinte equação:



Deve se tomar cuidado para que a solução alcalina **não “espirre”** durante o aquecimento, devido à ebulição, atingindo o papel de tornassol pois levará a uma **conclusão errônea**.

Há outras alternativas que podem ser utilizadas para detectar o gás amônia desprendida durante o aquecimento. **Uma outra maneira seria:** colocar um bastão de vidro umedecido com HCl concentrado em contato com o vapor desprendido pela reação, observando-se neste caso, a formação de fumos brancos (micropartículas de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ).



A coloração do papel de tornassol indica o estado da solução: a **cor azul** indica que em função da meio está **básico** e a **cor vermelha** indica que o meio está **ácido**.

## 2. Procedimento Experimental

### 2.1. Teste da chama para $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{Ca}^{2+}$ e $\text{Ba}^{2+}$

Sais de sódio, potássio, cálcio e bário serão fornecidos em frascos. Seguir o roteiro abaixo e **fazer o teste do sódio por último**, para diminuir a contaminação do fio de níquel-cromo, o que dificultaria a observação da cor da chama dos demais metais.

1. Fazer a limpeza do fio de níquel-cromo (acoplado ao bastão de Kolle), levando-o a chama oxidante do bico de Bunsen até que o fio fique rubro. Retirar o fio da chama e imergi-lo em água destilada contida em um béquer. Repetir o procedimento até que o fio, quando aquecido ao rubro, apresente pouca coloração de chama.
2. Imergir então o fio (**nunca a haste do bastão**) em HCl concentrado contido em um tubo de ensaio, levando-o à chama oxidante do bico de Bunsen, até que o fio fique rubro.
3. **Repetir o passo 2** até que o fio, quando aquecido, **apresente pouca coloração de chama**.
4. Molhe o fio com água destilada (pisseta) e toque sua ponta no sal a ser testado. Levar à chama oxidante e observar a cor. Caso seja necessário repetir o teste para o mesmo cátion, siga o passo 4.
5. Lavar o fio metálico com água de torneira, esfregando bastante com uma bucha. No final, enxaguar com água destilada (usar uma pisseta).
6. Para testar outro **cátion**, **repita o passo 1 em diante**, cuidadosamente, para que o fio não fique **contaminado com o sal anterior**. Faça o teste para o sódio por último.

### 2.2. Teste para cátions do grupo I

#### 2.2.1. Teste do cobaltonitrito de sódio para $\text{K}^+$ e $\text{NH}_4^+$

**Atenção: precipitado** é o produto de uma reação, um composto sólido (às vezes colorido) formado a partir de soluções límpidas. Sua formação pode ser evidente ou mais discreta. Fique atento, pois este **precipitado** pode ser pesado e **ir logo para o fundo do recipiente**, ou ser mais floculento e deixar a mistura com **aspecto leitoso** ou **gelatinoso**. Qualquer mudança deste tipo indica que uma reação ocorreu. Outros indícios de ocorrência de reação são: mudança de cor, liberação de gases (bolhas) e aquecimento do meio. **Anote e procure explicar qualquer mudança que você observar. Todos os passos do roteiro têm um significado.**

1. Em um tubo de ensaio, adicionar 3 gotas de uma solução de KCl 0,2 M, 3 gotas de ácido acético 3 M e 3 gotas de acetato de sódio 3 M (formação do tampão ac. acético/acetato pH ~5).
2. Adicionar 6 gotas de solução de cobaltonitrito de sódio 0,2 M, recém preparada.
3. Agitar o tubo e observar. Se o precipitado não se formar de imediato, deixe o tubo repousar por alguns minutos.
4. Descartar o material no recipiente **DESCARTE** para **COBALTONITRITO**, na capela.
5. Repetir o procedimento, em outro tubo, trocando a solução de KCl por uma de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  0,2 M.

#### 2.2.2. Teste com base forte para $\text{NH}_4^+$

1. Em um tubo de ensaio, adicionar 3 gotas de solução de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  0,2 M e 8 gotas de solução de NaOH 4 M. Agitar.
2. Aguardar 1 min e levar o tubo até a capela.
3. Molhar a ponta de um bastão de vidro em HCl concentrado e aproximá-lo da boca do tubo (ou seu interior), mas sem tocar as paredes. Observar e justificar.

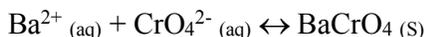
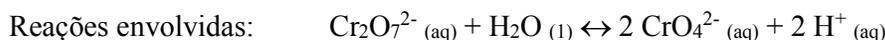
4. Descartar o líquido no recipiente **DESCARTE GERAL** (na capela).

### 2.3. Separação de cátions do grupo II: $\text{Ca}^{2+}$ e $\text{Ba}^{2+}$

**Anote e procure explicar qualquer mudança que você observar. Todos os passos do roteiro têm um significado.**

1. Em um tubo de ensaio, adicionar 5 gotas de solução de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  0,2 M e 5 gotas de solução de  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ . **Agitar**.
2. Adicionar 6 gotas de ácido acético 3 M e agitar.
3. A seguir, adicionar ao tubo 5 gotas de  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$  3 M e 10 gotas de dicromato de potássio ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) 0,2 M e **agitar** vigorosamente a mistura.

Notar que o ácido acético no item anterior e o acetato de sódio desta etapa tem por objetivo formar um tampão (pH ~5). **Nestas condições de pH**, o precipitado colorido formado é o  $\text{BaCrO}_4$  (a tabela com os valores de  $K_{ps}$  mostra que o  $\text{BaCrO}_4$  é mais insolúvel que o  $\text{CaCrO}_4$ ), enquanto que o sobrenadante deve conter os íons  $\text{Ca}^{2+}$ .



4. Deixar o tubo em repouso por 1 minuto e centrifugar.
5. Usando uma pipeta de Pasteur, transferir o sobrenadante (**não coletar o sólido junto**, deixar um pouco de líquido no tubo) para outro tubo de ensaio e **reservá-lo para testar o cálcio**.
6. Adicionar cerca de “2 dedos” de água destilada ao tubo contendo o resíduo sólido e **agitar**.
7. Centrifugar e **descartar o sobrenadante** (usar uma pipeta de Pasteur) no **recipiente exclusivo para DESCARTE de CROMATOS**, na capela. As etapas 5, 6 e 7 visam eliminar íons cálcio, sódio e potássio que podem estar adsorvidos no  $\text{BaCrO}_4$  sólido.
8. Tomar o tubo com o resíduo sólido e repetir os itens 6 e 7 mais uma vez. Passar ao item 9.
9. Levar o tubo com o resíduo sólido até a capela e adicionar 5 gotas de HCl concentrado (pipeta de Pasteur).
10. Fazer o teste da chama para confirmar a presença de  $\text{Ba}^{2+}$  (a visualização não é simples). O aparecimento da cor característica **indica** a presença de bário.
11. **Ao tubo com o líquido sobrenadante obtido no passo 5**, adicionar 3 gotas de  $\text{NH}_4\text{OH}$  6 M e depois 3 gotas de  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  (oxalato de amônio) 0,25 M.

12. **Agitar** e deixar em repouso por 1 minuto. Centrifugar e **descartar o sobrenadante** colorido (usar uma pipeta de Pasteur) no **descarte de cromatos**.

A formação de um precipitado branco de oxalato de cálcio ( $\text{CaC}_2\text{O}_4$ ), confirma a presença de cálcio.



13. Adicionar cerca de “2 dedos” de água destilada ao tubo contendo o resíduo sólido e **agitar**.
14. Centrifugar e **descartar o sobrenadante** (usar uma pipeta de Pasteur) no **descarte de cromatos**, na capela.
15. Levar o tubo com o resíduo sólido até a capela e adicionar 5 gotas de HCl concentrado (usar pipeta de Pasteur).
16. Fazer o teste da chama para confirmar a presença de  $\text{Ca}^{2+}$ , cuja coloração deverá ter tonalidade vermelho-tijolo. Descartar no **descarte geral**.



---

## Química Analítica ZAB0266 - Aula Prática 2

---

### Uso do extrato de repolho roxo como indicador ácido-base

#### 1. Introdução

A propriedade mais notável dos ácidos e bases é a habilidade deles para mudar a cor de certos vegetais. Assim, algumas plantas e flores podem ser utilizadas como indicadores de pH. Um dos casos mais interessantes é o extrato de repolho roxo, o qual exibe cores diversas conforme a acidez e a basicidade do meio no qual se encontra, podendo substituir (para uma certa faixa de pH) os papéis de indicadores universais, que só podem ser adquiridos em lojas especializadas e não são disponíveis em todas as regiões do país. Isso é particularmente interessante para demonstrações de propriedades ácido-base em feiras de ciências e em demonstrações em escolas mais carentes de recursos.

O repolho roxo contém pigmentos chamados **antocianinas**, que lhe fornecem a cor roxa característica e pertencem ao grupo de compostos orgânicos chamados **flavonóides**. Além disto produzem substâncias que impedem a fixação de fungos parasitas, que freqüentemente atacam o repolho branco. A antocianina presente no repolho roxo tem cor rósea em solução ácida e cor verde em solução básica (com o tempo, o verde passa a amarelo). O extrato de repolho roxo mostrará cores diferentes para valores de pH diferentes. A associação de cada uma destas cores, com o pH do meio aquoso, permite construir um **escala de pH** (cor x pH).

O primeiro passo nesta experiência é preparar um extrato de repolho roxo, com o qual se poderão investigar estas mudanças de cores. O extrato de repolho roxo, por indicar se uma substância tem as propriedades de um ácido ou de uma base, pode ser chamado de **indicador ácido/base**.

#### 2. Objetivos

Preparar e diluir soluções de ácidos, bases e sais. Extrair o pigmento do repolho roxo e testar a sua capacidade de atuar como indicador ácido/base. Construir uma escala de pH.

### 3. Procedimento Experimental

#### 3.1. Preparo do indicador

1. Cortar manualmente pedaços de folhas de repolho roxo, descartando os talos brancos, até preencher um béquer de 250 mL.
2. Com uma proveta, adicionar 50 mL de uma solução de H<sub>2</sub>O : etanol 4:1 (4 partes de H<sub>2</sub>O para 1 parte de etanol).
3. Tampar o béquer com um vidro de relógio e levar a mistura ao aquecimento até ebulição branda.
4. Deixar ebulir **fracamente** até o clareamento das folhas, remexendo as folhas de repolho de vez em quando, com um bastão de vidro, para melhor extração do pigmento.
5. Deixar resfriar por 10 min e filtrar em funil de vidro usando papel pregueado, coletando o filtrado em um Erlenmeyer (250 mL). Reservar.

#### 3.2. Preparo das soluções de ácidos e bases

- a) Usar a **mesma proveta** para o preparo de **todas as soluções**. A **solução 6** deverá **ficar** na proveta enquanto as demais, depois de preparadas, devem ser guardadas em béqueres **rotulados**.
- b) No caso do preparo das soluções abaixo por diluição, transferir o volume da solução concentrada (cálculo a ser feito pelo grupo), usando uma pipeta, diretamente para a proveta onde se dará o preparo da solução. Diluir com água destilada até o volume desejado. Agitar e transferir a solução para um béquer **rotulado**.
- c) Quando a pesagem de sólidos for necessária, usar um béquer seco para isso. Dissolver o sólido com no máximo 5 mL de água destilada e transferir para a proveta. Completar o volume na proveta com água destilada **até** a quantidade requerida pela solução específica. Agitar a proveta e transferir a solução obtida para o mesmo béquer usado na pesagem.

#### Soluções a serem preparadas:

**Solução 1.** Em uma proveta, preparar 10 mL de uma solução de HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> por diluição de uma solução de HCl 1 mol L<sup>-1</sup>. Transferir para um béquer rotulado.

**Tarefa:** calcular o volume de HCl 1mol L<sup>-1</sup> necessário e o pH da solução diluída.

**Solução 2.** Em uma proveta, preparar 10 mL de uma solução de acetato de sódio 1 mol L<sup>-1</sup> a partir de CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>Na sólido. Transferir para um béquer rotulado.

**Tarefa:** Calcular a massa de CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>Na (MM= 82) necessária e calcular o pH da solução. CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H (pK<sub>a</sub> = 4,76).

**Solução 3.** Em uma proveta, preparar 10 mL de uma solução de cloreto de amônio 1 mol L<sup>-1</sup> a partir de NH<sub>4</sub>Cl sólido. Transferir para um béquer rotulado.

**Tarefa:** calcular a massa de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ( $\text{MM}= 53,5$ ) sólido necessária e o pH desta solução.  $\text{NH}_4^+$  ( $\text{pK}_a = 9,24$ ).

**Solução 4.** Em uma proveta, preparar 10 mL de uma solução de ácido acético  $1 \text{ mol L}^{-1}$  a partir de ácido acético glacial 99,7% (p/p) e peso específico 1,05. Transferir para um béquer rotulado.

**Tarefa:** calcular o volume de  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  glacial a ser usado e o pH da solução diluída.

**Solução 5.** Em uma proveta, preparar 10 mL de uma solução de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  por diluição de uma solução de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ . Transferir para um béquer rotulado.

**Tarefa:** calcular o volume de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  necessário e o pH da solução diluída.  $\text{H}_2\text{CO}_3$  ( $\text{K}_{a2}= 4,69 \times 10^{-11}$ ).

**Solução 6.** Em uma proveta, preparar 10 mL de uma solução de  $\text{NaOH}$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  por diluição de uma solução de  $\text{NaOH}$   $1 \text{ mol L}^{-1}$ . Deixar esta solução na proveta.

**Tarefa:** calcular o volume de  $\text{NaOH}$   $1 \text{ mol L}^{-1}$  necessário e o pH da solução diluída.

### 3.3. Determinação da escala de pH para o “repolho roxo”

As soluções 1-6 servirão de padrão para a obtenção da “escala de pH para o extrato de repolho roxo”. A escala será a relação entre o pH que será lido com papel universal **versus** a cor que será obtida quando gotas do extrato de repolho forem adicionadas a cada solução padrão.

1. Pegar 8 tubos de ensaio e numerá-los de 1 a 8.
2. Usando uma **pipeta** e uma pêra de borracha, transferir 1 mL da **solução 1** para o **tubo 1** de ensaio.
3. Medir o pH da solução com um papel indicador universal (usar um bastão de vidro). Anotar o resultado na tabela.
4. Adicionar 3 gotas do extrato de repolho ao tubo. Agitar. Anotar a cor resultante, na tabela.
5. Repetir o procedimento anterior para as demais soluções e para a  $\text{H}_2\text{O}$  destilada (tubo 7),
6. Montar uma **escala de pH** para o pigmento do repolho roxo, ordenando os tubos na grade suporte em ordem crescente de pH e **associando** as **cores obtidas** e o **pH** estimado pelo papel indicador universal. **Não descartar** o material de nenhum tubo.
7. No **oitavo tubo** disponível, adicionar **1 mL da amostra** que será fornecida (suco, vinagre etc.), adicionar 3 gotas do extrato de repolho e, **usando a escala de pH**, estimar o pH do meio e anotar na tabela. **Descartar** o líquido (descarte geral) e **testar** uma **nova amostra**.
8. **Após** testar **todas** as amostras, procurar **os técnicos** para saber o pH de cada amostra medido com indicador universal e preencher a tabela.
9. **Comparar** estes valores com os **estimados** pela **escala de pH obtida**.

**Tabela 1.** Construção de uma escala de pH para o extrato de repolho roxo.

Teste	pH (calculado)	pH (papel universal)	Cor (solução)	pH (escala)
HCl 0,1 M				-----
CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H 1 M				-----
NH <sub>4</sub> Cl 1 M				-----
H <sub>2</sub> O destilada				-----
CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> Na 1 M				-----
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 0,1 M				-----
NaOH 0,1 M				-----
Extrato (repolho)	-----	6 a 7	ROXO	-----
Suco de limão	-----			
refrigerante	-----			
“Ajax”	-----			
	-----			
	-----			
	-----			

**Obs:** a parte cinza da tabela corresponde à “escala de pH para o extrato de repolho roxo”.

**ATENÇÃO!!!:** no dia da aula apresentar os cálculos e a tabela acima já preenchida com os valores de pH calculados.

---

## Química Analítica ZAB0266 – Aula Prática 3

---

### Volumetria de Neutralização: padronização de solução de NaOH e dosagem de ácido acético em vinagre

#### 1. Introdução

Os **Métodos de Titulação** buscam determinar a quantidade de um reagente de concentração conhecida (**titulante**) necessária para reagir por completo com uma quantidade conhecida da substância a ser determinada (**analito** ou **titulado**). Quando um desses métodos se baseia na medida do volume de titulante necessária para reagir por completo com o analito, tem-se a chama **Titulação Volumétrica** ou simplesmente **Volumetria**. Neste último caso, a solução de concentração exatamente conhecida é chama **solução-padrão**. Dependendo das reações envolvidas entre titulante e titulado, os métodos volumétricos podem ser subdivididos em: volumetria de neutralização, volumetria de precipitação, volumetria de formação de íon complexo e volumetria de óxido-redução.

Na volumetria de neutralização estão envolvidas reações ácido-base, em suas várias modalidades. Em geral, as titulações volumétricas envolvem: ácido e base fortes, ácido forte e base fraca ou ácido fraco e base forte. Sistemas do tipo ácido e base fracos não têm utilidade prática, pois fica difícil acompanhar as reações e determinar seu final.

Quando a quantidade de titulante é quimicamente equivalente à quantidade de titulado na amostra tem-se o **ponto de equivalência**. É um ponto meramente teórico que **não se pode determinar na prática**. Pode-se **apenas estimar** sua posição observando-se alguma mudança física associada à condição de equivalência (cor, pH, turgidez etc.). Esta mudança observável é chamada **ponto final da titulação**. Na volumetria de neutralização o parâmetro que indica o ponto final da titulação é a **variação do pH** da solução durante toda a titulação e a maneira de se observar esta mudança é se usar **indicadores ácido-base** adequados, que mudam de cor sempre em uma faixa definida de pH (**faixa de viragem do indicador**).

Há vários indicadores ácido-base disponíveis, com suas correspondentes faixas de viragem. Certamente, para uma determinada análise volumétrica deve-se escolher um indicador adequado, que possua **faixa de viragem próxima ao ponto final da titulação**, no intervalo de variação brusca do pH da solução, evitando-se assim grandes desvios do ponto de equivalência (quanto maior a diferença entre o ponto final e o ponto de equivalência, maior o **erro da titulação**). A Figura 1 mostra o resultado do uso de alguns indicadores na titulação de um ácido forte com uma base forte.

A **maior** ou **menor** intensidade de variação do pH próximo ao ponto de equivalência depende tanto das **concentrações iniciais** do titulante e titulado quanto de suas **constantes de**

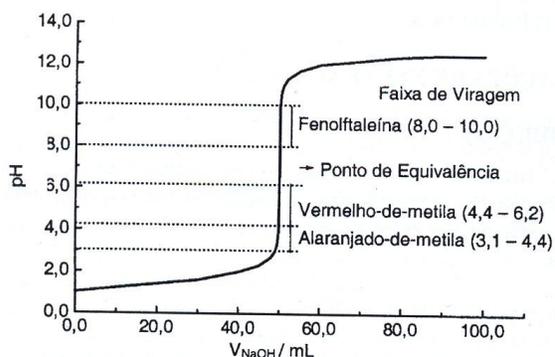
**equilíbrio** (Figura 2). Quando mais **diluída** as soluções e **menores** as constantes de equilíbrio, mais **suave** será a mudança de pH em torno do ponto de equivalência (mais **difícil** será a determinação do **ponto final** da titulação com o uso de **indicadores**). A representação gráfica da variação da concentração (logarítmica) do titulado versus a quantidade de titulante adicionada é chamada **curva de titulação**.

Nas titulações de ácido fraco com base forte (ex.: ác. acético com NaOH) ou base fraca com ácido forte (ex.:  $\text{NH}_3$  com HCl) a **escolha do indicador** é portanto muito importante. Nestes casos a inclinação das curvas de titulação próxima ao ponto de equivalência não é muito acentuada. Assim, a chance de haver erros de titulação mais grosseiros é maior do que se fosse uma titulação de HCl com NaOH, por exemplo.

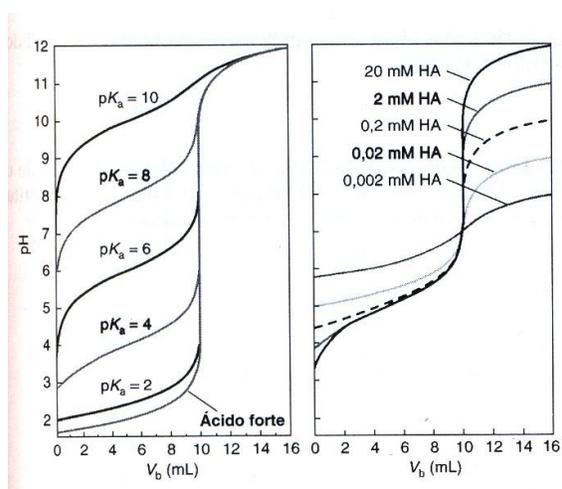
As soluções-padrão são preparadas preferencialmente com substâncias de alta pureza e estabilidade, denominadas **padrões primários**, que obedecem a vários outros critérios. Na falta de um padrão primário, pode-se utilizar um composto “menos puro”, cuja pureza de solução deve ser determinada por análise química antes de ser usada na titulação. Neste caso, compostos desta categoria são denominados **padrões secundários**.

Uma solução-padrão ideal deve:

1. Ser suficientemente estável de forma que se determine sua concentração uma única vez.
2. Reagir rapidamente com o titulado, para reduzir ao mínimo o tempo de adição do titulante.
3. Reagir completamente com o titulado, para que se alcance um ponto final adequado.
4. Reagir seletivamente com o titulado, para que uma reação balanceada definida seja seguida.



**Figura 1.** Curva de titulação de HCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (50,0 mL) com NaOH  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .



**Figura 2.** Influência da força do ácido sobre a titulação com NaOH.

Nesta aula, empregar-se-á uma solução-padrão de NaOH na titulação de uma amostra de vinagre. O NaOH **não é um padrão primário** porque sempre contém uma certa quantidade indeterminada de água adsorvida no sólido e  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , resultante de sua reação com o  $\text{CO}_2$  do ar. Além disso, soluções de bases fortes atacam o vidro, formando silicatos, devendo ser portado estocadas (quando necessário) em frascos plásticos. Por essas razões, é necessário preparar uma

solução de NaOH de concentração próxima daquela desejada e determinar a sua molaridade real através de titulações com uma solução-padrão (de um padrão primário ou secundário), antes de seu uso. Este processo é chamado **padronização**.

## 2. Objetivos

Aplicar a técnica de volumetria de neutralização para padronizar uma solução de NaOH e determinar o teor de ácido acético em uma amostra de vinagre comercial. Familiarizar-se com as técnicas e materiais envolvidos neste tipo de titulação.

## 3. Procedimento Experimental

### 3.1. Preparo de uma solução de NaOH ~0,1 M

1. Medir cerca de 0,420 g de NaOH (pastilhas) em **balança semi-analítica**, utilizando um béquer (50 mL).  
Como o NaOH é muito higroscópico, secar a espátula com papel antes das pesagens.
2. Dissolver o sólido em água recém destilada (~20 mL), usando-se um bastão de vidro.
3. Transferir esta solução **quantitativamente** para um balão volumétrico (100 mL) e completar até a marca com água destilada. Tampar e agitar algumas vezes.
4. Transferir a solução para um Erlenmeyer (250 mL) com tampa.

### 3.2. Padronização da solução de NaOH ~0,1 M, em duplicata

**Obs.:** Para a padronização desta solução usa-se o ftalato ácido de potássio (biftalato de potássio,  $PM= 204,23$ ),  $2-(COOH)C_6H_4(COOK)$ , seco em estufa por 1-2 horas a  $110\text{ }^\circ\text{C}$ .

1. Medir em **balança analítica** (usar naveta de pesagem) uma amostra de biftalato de potássio, de forma que a massa fique **próxima de 0,3000 g. Anotar a massa obtida**.
2. Transferir o sal **quantitativamente** para um Erlenmeyer (250 mL) e adicionar 25 mL de água destilada (usar proveta).
3. Agitar até a dissolução total do sal e adicionar 2 gotas de solução de fenolftaleína 1% (p/v).
4. Preencher uma bureta com solução de NaOH preparada e titular a solução de biftalato até o aparecimento de uma **leve** coloração rosa persistente.
5. Repetir os passos de 1 a 4 mais **uma vez** e fazer os cálculos necessários.

Calcular a molaridade real do NaOH, usando o volume gasto na titulação e a massa de biftalato utilizada. Calcular a média das molaridades da solução de NaOH obtidas nas duas titulações. Esta média corresponde à **concentração molar real** (padronizada) da solução de NaOH que será usada nos cálculos do teor de ácido acético no vinagre.

### 3.3. Dosagem de ácido acético em vinagre, em duplicata

1. Pipetar 10,0 mL de **vinagre** para um balão volumétrico de 100 mL.

2. Completar com água destilada até o traço de referência (observar adequadamente o menisco) e homogeneizar a solução (tampar o frasco e invertê-lo **cuidadosamente** algumas vezes).
3. Pipetar 20 mL da **solução de vinagre** obtida para um Erlenmeyer (250 mL).
4. Adicionar 10 mL de água destilada e 2 gotas de solução de fenolftaleína.
5. Titular com a solução de NaOH padronizada, até o aparecimento de uma leve coloração rosa persistente. Anotar o volume de NaOH gasto.
6. **Repetir** a titulação mais uma vez (passo 3 até 5).

Determinar a média dos volumes de NaOH gastos e calcular a molaridade média do ácido acético **no vinagre** (cuidado com os cálculos e considere as diluições do vinagre).

Calcular a porcentagem (p/v) de ácido acético **no vinagre** e comparar esta dosagem com aquela fornecida pelo fabricante, no rótulo do frasco de vinagre.

**Atenção:** Após cada titulação, descartar o material diretamente na pia. O descarte da solução de NaOH que sobrar no final da aula deverá ser feito no **descarte geral**.



---

## Química Analítica ZAB0266 – Aula Prática 4

---

### Volumetria de Precipitação: dosagem do teor de cloretos em salmoura de azeitona pelo Método de Mohr

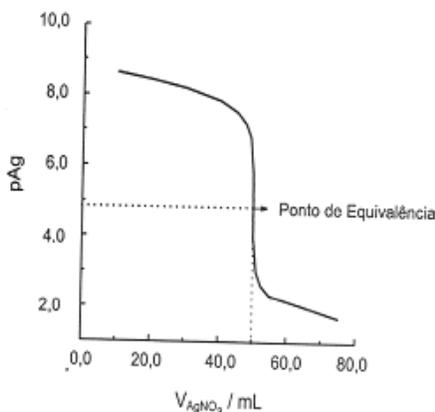
#### 1. Introdução

A titulação (volumetria) de precipitação consiste em se determinar a concentração de uma espécie em uma amostra, através de uma reação em que há formação de composto pouco solúvel. A reação de precipitação deve se processar praticamente de forma quantitativa (o precipitado formado deve apresentar um  $K_{ps}$  pequeno) no ponto de equivalência, deve ainda completar-se em tempo relativamente curto e oferecer condições para uma conveniente sinalização do ponto final.

Existem vários métodos de volumetria de precipitação com caráter específico. Todavia, o método mais importante, e o único com um campo de aplicação mais amplo, é a **argentimetria**, que se baseia na formação de sais de prata pouco solúveis (haletos, cianeto e tiocianato).

Para a determinação do ponto final da titulação podem ser utilizados, conforme o caso, dois tipos de indicadores: **indicadores por reações paralelas** (composto que, devido às suas características, reagem com o titulante próximo o ponto de equivalência, formando produtos coloridos facilmente identificáveis) e **indicadores de adsorção** (compostos orgânicos que tendem a ser adsorvidos na superfície de determinados precipitados). Idealmente, a adsorção ocorre perto do ponto de equivalência e resulta na mudança de cor, e na transferência da cor da solução para o sólido (ou vice-versa). A mudança na coloração se deve à **adsorção** ou **dessorção** do corante como consequência de uma modificação da dupla camada elétrica em torno das partículas do precipitado na passagem do ponto de equivalência.

A curva de titulação em titulações de precipitação é construída relacionando-se o logaritmo do inverso das concentrações de um dos íons do sal precipitado ( $p_x = -\log[X]$ ), de acordo com o volume do titulante adicionado, como mostrado na Figura 1.



**Figura 1.** Curva de titulação de 50 mL de solução de NaCl 0,1 M com solução de AgNO<sub>3</sub> 0,1 M.  
**1.1. Método de Mohr**

O método de Mohr é um método argentimétrico aplicável (geralmente) para a determinação de cloreto ou brometo, por precipitação dos seus respectivos sais de prata, utilizando uma solução padronizada de AgNO<sub>3</sub>. O nitrato de prata de grau analítico tem pureza de pelo menos 99,9%, de modo que se pode preparar uma solução-padrão pela dissolução direta do sal (padrão primário). Porém, tanto, o **AgNO<sub>3</sub> sólido**, quanto as suas soluções aquosas, devem ser **protegidos** do contato com **matéria orgânica** e da **ação da luz direta**.

No primeiro caso, ocorreria uma reação de oxido-redução e, no segundo, fotodecomposição, o que provoca a formação de prata metálica. Por esta razão a solução de AgNO<sub>3</sub> é normalmente padronizada, utilizando-se NaCl como padrão primário e deve ser armazenada em ambiente sem contato com a luz.

Para a determinação do ponto final da titulação com AgNO<sub>3</sub> pelo método de Mohr, faz-se uso do K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> (cromato de potássio) como indicador. O íon CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, neste caso, funciona como indicador por reação paralela. Em razão disso e para evitar erros na titulação, a concentração do íon CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> deve ser tal que o primeiro excesso de prata precipite na forma de Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>.

No método de Mohr, o pH da solução a ser titulada deve estar entre 6,5 e 9,0. Em meio básico (pH > 9), o íon Ag<sup>+</sup> pode precipitar na forma de hidróxido. Entretanto, em pH ≤ 6,5, o equilíbrio existente entre CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> será deslocado, diminuindo a concentração de CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> livre, não precipitando Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>. Assim, torna-se necessário o controle do pH do meio.



O NaCl de grau analítico com pureza de pelo menos 99,9% pode ser utilizado como reagente **padrão primário**, devendo ser dessecado previamente a 250 - 350 °C por, pelo menos, uma hora.

## 2. Objetivos

Preparar e padronizar uma solução de nitrato de prata (AgNO<sub>3</sub>) e determinar o teor de cloreto em uma amostra de salmoura por volumetria de precipitação, usando-se o método de Mohr.

## 3. Procedimento Experimental

### 3.1. Preparo da solução-padrão de NaCl

1. Medir uma massa em torno de 0,2925 g de NaCl previamente seco (usar naveta de pesagem) e transferi-la para um béquer de 50 mL (anotar a massa obtida).
2. Dissolver o sal com aproximadamente 20 mL de água destilada.
3. Transferir **quantitativamente** a solução do béquer para um balão volumétrico de 100 mL. Adicionar mais 20 mL de água destilada ao béquer e transferir para o mesmo balão volumétrico.
4. Completar o balão volumétrico com água destilada até a marcação e homogeneizar.
5. Transferir a solução para um Erlenmeyer (250 mL) com tampa.
6. Calcular a molaridade da solução padrão de NaCl obtida (deverá estar em torno de 0,05 M).

### 3.2. Preparo da solução de nitrato de prata ( $\text{AgNO}_3$ )

1. Medir uma massa em torno de 0,85 g de  $\text{AgNO}_3$  (usar naveta). Transferir a massa para um béquer de 50 mL e dissolver com aproximadamente 20 mL de água destilada.
7. Transferir **quantitativamente** a solução do béquer para um balão volumétrico de 100 mL. Adicionar mais 20 mL de água destilada ao béquer e transferir para o mesmo balão volumétrico.
2. Completar o volume do balão volumétrico com água destilada e homogeneizar. Reservar.

### 3.3. Padronização da solução de nitrato de prata ( $\text{AgNO}_3$ ) ~0,05 M

1. Pipetar 10 mL da solução-padrão de NaCl para um Erlenmeyer (250 mL) e acrescentar 20 mL de água destilada (usar proveta).
2. Adicionar (pipetar) 0,8 mL de  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  a 5% (p/v) como indicador (corrigir o pH da solução se necessário).
3. Preencher uma bureta com a solução de  $\text{AgNO}_3$  e titular lentamente, sob agitação, até o aparecimento de uma coloração avermelhada. Anotar o volume consumido.
4. Descartar o material no **descarte para prata**.
5. Repetir a titulação mais uma vez (1x).
6. Determinar a média dos volumes da solução de  $\text{AgNO}_3$  gastos e calcular a **molaridade real** solução de  $\text{AgNO}_3$ .

### 3.4. Dosagem do teor de cloretos na salmoura (conserva) de azeitona

No método Mohr, o pH da solução a ser titulada deve estar entre 6,5 e 9,0 (preferencialmente, meio neutro). Deste modo, se necessário, o pH da solução a ser titulada deve ser corrigido. Se a solução titulada estiver com pH abaixo de 6,5 deve ser neutralizada com bicarbonato de sódio puro. Entretanto, se a solução titulada estiver com pH acima de 9,0 neutralizar com ácido acético concentrado, usando fenolftaleína como indicador e, ao final, acrescentar cerca de 0,4 g (pequena ponta de espátula) de  $\text{CaCO}_3$  puro.

1. Pipetar 0,5 mL do líquido de conserva de azeitona para um Erlenmeyer (250 mL) e adicionar 30 mL de água destilada (proveta).
2. Adicionar 0,8 mL de  $K_2CrO_4$  a 5% (p/v) e medir o pH da solução com papel indicador universal. Corrigir o pH da solução, com  $NaHCO_3$  sólido, entre 6,5-9,0.
3. Titular com a solução padronizada de  $AgNO_3$  até o aparecimento de uma coloração avermelhada. Anotar o volume gasto da solução de  $AgNO_3$ .
4. Descartar o material no **descarte para prata**.
5. Repetir a titulação mais uma vez (1x).
6. Determinar a média dos volumes gastos e calcular o teor de cloreto na amostra, expressando o resultado em termos de quantidade de  $NaCl$  (MM= 58,5 g/mol) em % (p/v).
7. Ao final da aula, descartar o restante da solução de  $AgNO_3$  no **descarte para prata**.

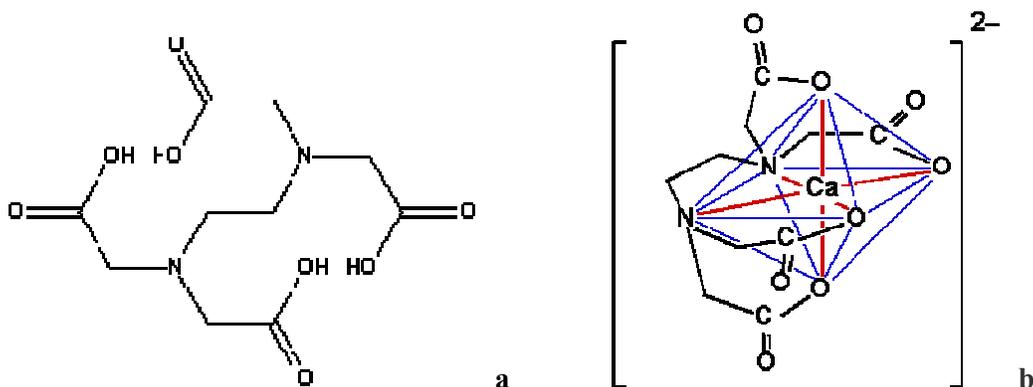
## Química Analítica ZAB0266 - Aula Prática 5

### Complexometria (EDTA): determinação de cálcio e magnésio em leite em pó

#### 1. Introdução

A titulometria com formação de complexos ou **complexometria**, baseia-se em reações que envolvem um íon metálico ( $M^{n+}$ ) e um agente ligante ( $L^{m-}$ ) com formação de um complexo suficientemente estável. Algumas das reações de complexação que envolvem várias etapas podem ser usadas em um método titulométrico, porém as de aplicabilidade mais ampla são aquelas que formam complexos nos quais o íon metálico e o ligante estão na proporção de 1:1.

Um dos mais versáteis agentes complexantes é o **ácido etilenodiaminotetracético (EDTA)**, usado como tal ou preferencialmente como sal dissódico diidratado ( $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$ ). O EDTA, abreviadamente **H<sub>4</sub>Y**, forma complexos solúveis na proporção de 1:1 com quase todos os íons metálicos (Figura 1), qualquer que seja a carga do cátion, com constante de formação suficientemente elevada para ser usado em um método titulométrico.



**Figura 1.** (a) Molécula do EDTA (H<sub>4</sub>Y). (b) Complexo (quelato) do EDTA com o Ca<sup>2+</sup>.

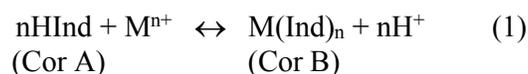
Por ser o EDTA um ácido fraco, seu equilíbrio de complexação com o íon metálico dependerá do pH do meio, que deve ser controlado com soluções-tampão. Na dosagem de um cátion metálico há a necessidade de eliminar os outros cátions presentes, o que pode ser feito por precipitação ou complexação com reagentes auxiliares.

O EDTA é potencialmente um **ligante hexadentado** (quelante), capaz de coordenar-se com um íon metálico através dos dois átomos de nitrogênio e quatro grupos carboxílicos. As titulações com EDTA podem ser feitas de vários modos. A mais simples é a **titulação direta**. Porém, se a titulação for muito lenta, pode ser empregada a **titulação de retrocesso** do excesso do EDTA com solução-padrão de um íon metálico. Não existindo um indicador adequado para a titulação de um cátion metálico  $M^{n+}$  com o EDTA, pode-se usar a **titulação por deslocamento**, na qual o íon  $M^{n+}$  a ser titulado desloca outro íon metálico  $M^{n+}$  de seu complexo com EDTA. A **titulação indireta** pode ser usada se a substância não reage com EDTA. Por exemplo, o íon sulfato pode ser determinado

por adição de um excesso de solução-padrão de íon bário e titulação do excesso de  $\text{Ba}^{2+}$  com EDTA.

As curvas de titulação em complexometria são construídas relacionando-se o logaritmo do inverso das concentrações do íon metálico ( $p[\text{M}^{n+}] = -\log[\text{M}^{n+}]$ ) de acordo com o volume do titulante adicionado. O ponto final das titulações com EDTA é usualmente mostrado pelos **indicadores metalocrômicos**. Estes indicadores são **agentes quelantes** (complexantes), que formam quelatos (complexos) com os íons metálicos, de cor diferente do indicador livre. Para conseguir boa detecção do ponto final da titulação, deve-se evitar a adição de grande quantidade do indicador, pois ele deve formar quelato com apenas uma parcela do íon metálico. No processo, o **indicador libera o íon metálico**, que será complexado pelo EDTA em um certo valor de  $p[\text{M}^{n+}]$ , o mais próximo possível do ponto de equivalência.

O processo básico que ocorre durante uma titulação com EDTA, empregando um indicador metalocrômico (por exemplo, negro de Eriocromo T), pode ser descrito pelas seguintes equações:



Uma pequena quantidade do indicador (HInd) é adicionada à solução do íon metálico ( $\text{M}^{n+}$ ), de tal modo que apenas uma pequena parte do metal combine com o indicador, produzindo o complexo ( $\text{M}(\text{Ind})_n$ ), que dará a **cor B** à solução. À medida que a solução de EDTA ( $\text{H}_2\text{Y}^{2-}$ ) é adicionada, este agente complexante se combina com os íons metálicos livres em solução. Quando todo íon metálico livre estiver complexado, uma gota a mais da solução de EDTA deslocará o metal que se encontra complexado com o indicador, provocando o aparecimento da **cor A**, ou seja, a coloração do indicador livre, que assinala o ponto final da titulação. No caso do indicador **negro de Eriocromo T**, a **cor A** é azul e a **cor B** é vermelho-vinho.

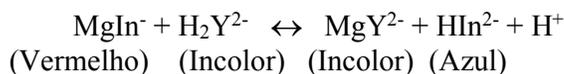
Para que este processo ocorra na prática é necessário que a estabilidade do complexo metal-indicador seja **menor** do que a estabilidade do complexo metal-EDTA. Se isto não acontecer, o EDTA não conseguirá deslocar o metal do complexo com o indicador.

### 1.1. Determinação do teor de $\text{Ca}^{2+}$ e $\text{Mg}^{2+}$

As constantes de formação dos complexos cálcio e magnésio com EDTA são muito próximas, dificultando a diferenciação entre eles numa titulação com EDTA, ainda que se ajuste apropriadamente o pH. Estes íons serão sempre titulados simultaneamente usando-se Negro de Eriocromo T (Ério-T) como indicador. Esta titulação é usada na determinação da dureza total da água (determinação simultânea de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ ). **É interessante considerar que o indicador Ério-T não pode ser usado na titulação direta de somente cálcio com EDTA**, isto porque ocorre a formação de um complexo muito fraco com cálcio (Ca-Ério T), que resulta numa mudança de cor pouco definida no ponto final de titulação. Para se evitar tal problema, costuma-se adicionar uma pequena quantidade de  $\text{Mg}^{2+}$  à solução contendo  $\text{Ca}^{2+}$ . O complexo de cálcio com EDTA é mais estável do que o complexo de Mg-EDTA e, portanto, o  $\text{Ca}^{2+}$  é titulado primeiro. Neste caso deve-se fazer uma correção para compensar a quantidade de EDTA usada para a titulação deste  $\text{Mg}^{2+}$  adicionado.

Uma técnica mais elegante consiste em adicionar  $\text{Mg}^{2+}$  à solução de EDTA e não à solução de  $\text{Ca}^{2+}$ , como descrito acima. Esses íons  $\text{Mg}^{2+}$  reagem rapidamente com EDTA formando o complexo Mg-EDTA, causando uma redução da molaridade do EDTA, de tal modo que esta solução deve ser padronizada após a adição de  $\text{Mg}^{2+}$ . Esta padronização pode ser feita por meio de uma titulação com carbonato de cálcio dissolvido em HCl, ajustando-se o pH e adicionando-se o

indicador à solução logo no início da titulação. Este, por sua vez, complexa o  $Mg^{2+}$  e torna-se vermelho. No ponto final, a cor volta para azul, já que o magnésio é deslocado do complexo.



Nesta segunda alternativa não há necessidade de se efetuar nenhuma correção para a quantidade de  $Mg^{2+}$  adicionado, pois este já é considerado na padronização da solução de EDTA. Tal procedimento só deve ser usado para a titulação de uma solução de cálcio.

Uma solução que contém os íons  $Ca^{2+}$  e  $Mg^{2+}$  pode ser titulada com EDTA, usando-se dois indicadores. Com o indicador Ério-T (negro de Eriocromo T) em solução tamponada em  $pH = 10$ , determina-se a soma de cálcio e magnésio. Em outra alíquota, determina-se o cálcio separadamente, usando-se **Calcon** como indicador. Para isso é necessário mascarar o magnésio, o que é feito elevando-se o  $pH$  para 12. Este  $pH$  é alto o suficiente para precipitar todo o magnésio como  $Mg(OH)_2$ . O precipitado formado tende a adsorver parte do indicador, dificultando a visualização do ponto final; isto pode ser minimizado, adicionando-se o indicador por último ou adicionando-se 2-3 gotas de solução 1% de álcool polivinílico.

Os íons  $Fe^{3+}$  e  $Mn^{4+}$ , possivelmente presentes na solução, são previamente reduzidos com vitamina C ou cloridrato de hidroxilamina e as interferências desses íons e do alumínio são eliminadas por adição de trietanolamina, que age como complexante.

## 1.2. Dureza da água

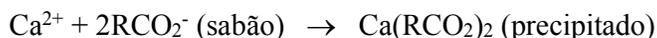
O índice de dureza da água é um dado muito importante, usado para avaliar a sua qualidade. Denomina-se dureza total a soma das durezas individuais atribuídas à presença de íons cálcio e magnésio na água. Outros cátions que se encontram associados a estes dois, por exemplo: ferro, alumínio, cobre e zinco, geralmente são “mascarados” ou precipitados antes da determinação.

A dureza é normalmente expressa em termos de mg de  $CaCO_3$  por litro de água ( $mg/L = ppm$ ). Assim, se  $[Ca^{2+}] + [Mg^{2+}] = 1 \text{ mM}$  (1 mmol/L), dizemos que sua dureza é 100 mg de  $CaCO_3$  por litro, já que  $100 \text{ mg } CaCO_3 = 1 \text{ mmol } CaCO_3$ . Uma água cuja dureza é menor que 60 ppm é chamada de “mole” ou branda. Se a dureza for maior que 270 ppm, a água é considerada “dura”.

A composição química da água e, portanto, a sua dureza, depende em grande parte do solo do qual procede. Assim, as águas brandas são encontradas em solos basálticos, areníferos e graníticos, enquanto que águas que procedem de solos calcários apresentam freqüentemente durezas elevadas.

Devido aos motivos expostos, pode-se deduzir facilmente a necessidade do controle prévio da dureza da água a fim de se adotar as medidas de correções necessárias, conforme o uso a que se destina.

Numerosos processos industriais, tais como em fábricas de cervejas, conservas, de papel e celulose, e muitas outras, requerem águas brandas. Para o caso de lavanderia, as águas duras ocasionam um elevado consumo de sabão (em consequência da formação de sabões insolúveis de cálcio e magnésio) que resultam em danos para os tecidos.



Também é importante considerar que as **águas duras** formam **crostas** em **caldeiras de vapor**, ocasionando, com isso, elevadas perdas de calor e podendo também provocar **explosões**:



A fração da dureza causada pelo  $Ca(HCO_3)_2$  é chamada de **dureza temporária** porque este cálcio é perdido por aquecimento (precipitação de  $CaCO_3$ ). A dureza correspondente ao  $CaSO_4$  dissolvido é chamada **dureza permanente**, pois não é removida por aquecimento. Mediante um controle periódico, utilizando-se titulações com EDTA, é possível garantir maior segurança para as instalações industriais.

Por outro lado, a dureza é benéfica para a água de irrigação, pois os íons alcalino-terrosos tendem a flocular (agregar) as partículas coloidais do solo, provocando assim o aumento da permeabilidade da água no solo. A água mole serve para preparar concreto, gesso e cimento.

### 1.3. Preparo de soluções de EDTA

Tanto o  $H_4Y$  como o  $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$  são obtidos comercialmente como reagentes analíticos puros, sendo o primeiro menos usado por requerer a adição de hidróxido de sódio para a sua dissolução. O  $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$  para ser empregado como reagente-padrão primário deve ser dessecado a 70-80 °C durante duas horas. A preparação da solução-padrão requer o uso de água livre de cátions e é recomendável o uso de água desionizada. A solução de EDTA deve ser armazenada em frasco de polietileno, pois frascos de vidro comum, com o decorrer do tempo, proporcionarão quantidades apreciáveis de cátions (inclusive de cálcio e magnésio) e de ânions à solução de EDTA.

## 2. Objetivos

Preparar uma solução-padrão de EDTA e determinar a dureza da água comum bem como o teor de cálcio ( $Ca^{2+}$ ) e magnésio ( $Mg^{2+}$ ) em leite em pó, por complexometria com EDTA.

## 3. Procedimento Experimental

### 3.1. Preparo da solução-padrão de EDTA 0,02 mol L<sup>-1</sup>

1. Medir cerca de 0,7445 g de  $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$  (MM = 372,24 g/mol), previamente seco em estufa a 70-80 °C, por duas horas (usar naveta de pesagem). Transferir para um béquer de 50 mL e dissolver com 20 mL de água destilada.
2. Transferir a solução **quantitativamente** para um balão volumétrico de 100 mL. Adicionar mais 20 mL de água destilada no béquer, agitar e transferir para o balão volumétrico.
3. Completar o volume do balão volumétrico com água destilada e homogeneizar.
4. Transferir a solução para um Erlenmeyer de 250 mL com tampa.
5. Calcular a molaridade da solução-padrão de EDTA que deverá estar em torno de 0,02M.

### 3.2. Determinação da dureza da água

1. Medir 100 mL (proveta) de uma amostra de água da torneira.
  2. Transferir a amostra de água para um Erlenmeyer de 250 mL.
  3. Adicionar 2 mL de tampão  $NH_3/NH_4Cl$  1,0 M (pH 10).
  4. Adicionar uma ponta de espátula do indicador **negro de eriocromo T** (Ério-T) 1% (p/p)\*.
  5. Titular a amostra com a solução padrão de EDTA preparada, até a viragem da cor de rósea para azul.
  6. Repetir a titulação uma vez (1x).
  7. Calcular a dureza da água em termos de mg de  $CaCO_3$  por litro de água (ppm de  $CaCO_3$ ).
- $CaCO_3$  (100,0 g/mol)

**\*Obs.:** Preparado pela mistura de 1 g de Ério-T com 99 g de NaCl. Evitar adicionar muito indicador, pois isto ocasionaria uma mudança de cor gradual no ponto final. **O tampão deve ser adicionado antes do ério-T**, de tal modo que pequenas quantidades de ferro presentes na amostra precipitem na forma de hidróxido de ferro, impedindo sua reação com o indicador. Se este procedimento não for adotado o **indicador** será **bloqueado**, já que o ferro forma um complexo muito estável com o Ério-T. Uma variação de vermelho para violeta indica um alto nível de ferro na água.

A reação e, conseqüentemente, a mudança de cor é lenta próxima ao ponto final e, por isso mesmo, o titulante deve ser adicionado gota-a-gota e com agitação forte.

### 3.3. Determinação de cálcio + magnésio em leite em pó

1. Medir 1,00 g de leite em pó em um Erlenmeyer de 250 mL, usando a balança de semi analítica.
2. Adicionar, pelas bordas do frasco, 50 mL de água destilada (proveta), tomando-se o cuidado de remover o sólido aderido às paredes. Agitar o frasco.
3. Adicionar 15 mL do tampão  $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$  1,0 M pH 10. Agitar o frasco.
4. Adicionar aos poucos uma ponta de espátula do indicador negro de eriocromo T (ério-T) até obter uma **cor rósea**.
5. Titular a amostra com a solução de EDTA, até o aparecimento de uma cor azul turquesa.
6. Repetir a titulação mais uma vez (1x).
7. Calcular o teor de cálcio + magnésio no leite, expressando o resultado em mg de  $\text{Ca}^{2+}$  por 100 g de leite em pó.  
Cálcio (40,0 g/mol)

## Química Analítica ZAB0266 - Aula Prática 6

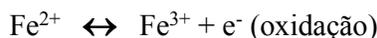
### Volumetria de Óxido-redução: Permanganimetria

#### 1. Introdução

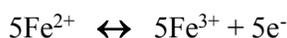
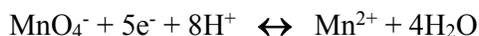
As titulações de oxidação e redução são métodos de análise em que as reações envolvidas são de transferência de elétrons entre as substâncias. Consequentemente, as reações de oxidação e redução podem ser desdobradas em duas semi-reações: uma envolvendo a “doação” de elétrons e outra envolvendo a “fixação” destes elétrons. Por exemplo:



As semi-reações em que a reação se desdobra são:



As espécies capazes de doar elétrons são **agentes redutores** e aqueles capazes de receber elétrons são **agentes oxidantes**. Quando um agente redutor age como tal, ou seja, doa elétrons a uma espécie, ele reduz esta última e ele próprio é oxidado. Da mesma forma, quando um agente oxidante atua como tal, isto é, fixa elétrons oriundos de um agente redutor, este último é oxidado e ele próprio sofre redução. Em uma reação de oxidação e redução, a relação do número de mols do agente redutor para o número de mols do agente oxidante é tal que o número de elétrons doados pela primeira espécie iguala-se exatamente àquele número de elétrons fixados pela segunda. Para a oxidação de  $\text{Fe}^{2+}$  pelo  $\text{MnO}_4^-$ , as semi-reações são:



Na primeira semi-reação, a carga líquida do lado esquerdo é  $(-1-5+8) = 2$ , que é a mesma da direita. Note também que **a semi-reação  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  foi multiplicada por 5, de tal modo que o número de elétrons ganhos pelo  $\text{MnO}_4^-$  é igual ao número de elétrons perdidos pelo  $\text{Fe}^{2+}$** . A equação balanceada fica assim:



O poder de oxidação de uma espécie está ligado à sua capacidade de receber elétrons de uma outra fonte (espécie química ou uma fonte eletromotriz), diminuindo seu número de oxidação. Este poder de oxidação pode ser avaliado pelo potencial-padrão de eletrodo ( $E^\circ$ ), obtido através do eletrodo-padrão de hidrogênio, cujo potencial é convencionalmente igual a zero. Quanto maior o  $E^\circ$  de uma espécie, maior o seu poder oxidante.

As reações de oxidação e redução que interessam à Química Analítica são, em maior parte, reações reversíveis. Em cada caso, **a posição de equilíbrio é determinada pelas tendências relativas dos reagentes em “doar” ou “receber” elétrons**, que podem variar consideravelmente.

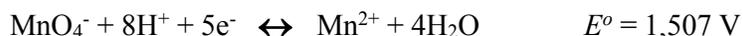
Para que determinada reação seja utilizada em uma análise, ela **tem que ser completa**, ou seja, o equilíbrio deve estar predominantemente deslocado na direção dos produtos da reação.

Em algumas titulações de oxidação e redução, o ponto final da titulação pode ser determinado pela **alteração das colorações das substâncias** envolvidas na reação. Em outros casos, isto não é possível, **sendo necessário o uso de indicadores próprios, que são também sistemas de oxidação e redução**. Estes indicadores próprios podem ser específicos ou verdadeiros. Os **indicadores específicos** são substâncias que reagem de um modo específico com um dos participantes (reagentes ou produtos) da titulação, para produzir uma mudança de cor. Os **indicadores verdadeiros** são sistemas de oxidação e redução reais, os quais possuem um comportamento que depende somente da mudança de potencial do sistema e não da mudança da concentração dos reagentes, sendo sua aplicação mais ampla que a dos indicadores específicos.

As **curvas de titulação** de oxidação e redução podem ser **construídas** com os valores dos **potenciais de um dos dois sistemas**, uma vez que estes **potenciais são idênticos entre si em toda a extensão da titulação**. Para o cálculo dos potenciais e na construção da curva de titulação até o ponto de equivalência, usam-se as concentrações da espécie titulada, ao passo que, após o ponto de equivalência, usam-se as concentrações da espécie titulante. A **equação de Nernst** é aplicada para obter os valores dos potenciais para a construção da curva de titulação de oxidação e redução, onde são realizadas as devidas aproximações de atividade para concentração mol L<sup>-1</sup>.

### 1.1. Permanganimetria

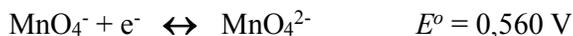
A permanganimetria utiliza soluções de permanganato, que é um forte agente oxidante e que apresenta uma cor violeta intensa, para titular soluções de algumas substâncias redutoras. Em soluções fortemente ácidas (pH ≤ 1) ele é reduzido a Mn<sup>2+</sup> incolor. A técnica permanganimétrica mais importante baseia-se na redução do permanganato a Mn<sup>2+</sup>, em meio ácido, conforme a equação:



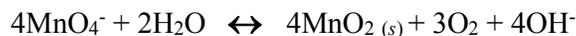
Em solução alcalina ou neutra, o produto é um sólido marrom, o MnO<sub>2</sub>:



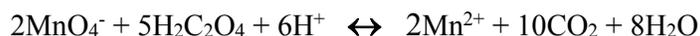
Em solução fortemente alcalina (NaOH 2 M), o íon manganato (verde) é produzido:



O permanganato de potássio (KMnO<sub>4</sub>) **não é um reagente-padrão primário**, pois traços de MnO<sub>2</sub> sempre estão presentes. Além disso, a água destilada geralmente contém impurezas orgânicas suficientes para reduzir algum MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> a MnO<sub>2</sub>. Por isso, **em determinações mais rigorosas**, uma solução de permanganato recém preparada deve ser fervida por uma hora para acelerar a decomposição da matéria orgânica e filtrada em funil de vidro sinterizado limpo para remover o MnO<sub>2</sub> presente (não se deve usar filtro de papel, pois ele também é matéria orgânica). O reagente e sua solução devem ser armazenados ao abrigo da luz, em frasco de vidro escuro. O KMnO<sub>4</sub> aquoso é instável em virtude da reação:

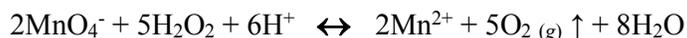


A reação acima é lenta na **ausência** de MnO<sub>2</sub>, Mn<sup>2+</sup>, calor, luz, ácidos e bases. Para ser utilizado como padrão secundário, o permanganato deve ser padronizado com o **reagente padrão primário** oxalato de sódio (Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) e essa **padronização deve ser repetida periodicamente** para um trabalho mais preciso. A reação envolvida na padronização é:



Na **padronização**, a solução de oxalato (na presença de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) deve ser tratada com 90-95% da solução de  $\text{KMnO}_4$  requerida teoricamente no ponto de equivalência e, em seguida, a mistura deve ser **aquecida** a 55-60°C, completando-se a titulação com a adição lenta do permanganato. As soluções de  $\text{KMnO}_4$  possuem coloração violeta intensa. Na maioria das titulações permanganométricas, o **ponto final** pode ser assinalado pela **coloração violeta do íon permanganato, não sendo necessário o uso de indicadores**.

A permanganimetria pode ser usada na dosagem de peróxido de hidrogênio de maneira eficiente, no qual o  $\text{H}_2\text{O}_2$  atua como agente redutor. Neste caso, a reação considerada é:



## 1.2. Unidades de concentração menos comuns

Para certos produtos químicos vendidos em solução são usadas unidades de concentração especiais. Um exemplo é a água oxigenada comprada nas farmácias, cuja concentração é expressa em “**volumes**”. Este produto trata-se de uma solução aquosa de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Nos rótulos destes produtos os termos “10 volumes”, “20 volumes”, etc., devem ser lidos como medidas de concentração.

O peróxido de hidrogênio (água oxigenada) pode se decompor fornecendo água e oxigênio:



Quando se toma “1 volume” de água oxigenada (exemplo, 10 mL) e se obtém, após a decomposição total, um volume de  $\text{O}_2$  10x maior (no caso, 100 mL), medido nas CNTP's (25 °C e 1 atm), diz-se então que a água oxigenada possui “10 volumes” de concentração de  $\text{O}_2$ .

**Exemplo:** Qual a concentração em  $\text{g L}^{-1}$  de peróxido de hidrogênio na água oxigenada 20 volumes?

Sabe-se que **1 litro** desta solução a “20 volumes” fornecerá **20 litros** de  $\text{O}_2$  sob CNTP. Pela estequiometria da decomposição do peróxido de hidrogênio e sabendo-se que **1 mol de gás ocupa sempre 22,4 L sob CNTP**, tem-se que:

$$\begin{aligned} 1 \text{ mol de } \text{H}_2\text{O}_2 \text{ (34,0138 g)} &\dots\dots\dots \text{fornece} \dots\dots\dots \frac{1}{2} \text{ mol de } \text{O}_2 \text{ (11,2 L)} \\ (\text{X}) \text{ g de } \text{H}_2\text{O}_2 &\dots\dots\dots 20,0 \text{ L de } \text{O}_2 \\ \text{X} &= 60,7 \text{ g de } \text{H}_2\text{O}_2 \end{aligned}$$

Como 20,0 L  $\text{O}_2$  = 1 litro de solução 20 volumes, a concentração em  $\text{g L}^{-1}$  será: 60,7  $\text{g L}^{-1}$ . A concentração percentual (p/v) será de 6,07%, ou seja, 6,1% (6,1 g de  $\text{H}_2\text{O}_2$  por 100 mL de água oxigenada).

## 2. Objetivos

Preparar e padronizar uma solução de permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$ ). Determinar o teor de peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) em água oxigenada comercial por volumetria de óxido-redução.

## 3. Procedimento Experimental

### 3.1. Preparo da solução de $\text{KMnO}_4 \pm 0,03 \text{ mol L}^{-1}$

1. Medir, em um béquer de 50 mL, aproximadamente 0,480 g  $\text{KMnO}_4$  (MM 158,04  $\text{g mol}^{-1}$ ).

2. Dissolver com 30 mL de água destilada e transferir quantitativamente a solução para um balão volumétrico de 100 mL. Lavar o béquer com mais 20 mL de água destilada e transferir para o mesmo balão volumétrico.
3. Completar o volume com água destilada e homogeneizar.
4. Transferir a solução para um Erlenmeyer com tampa.
5. Lavar o balão volumétrico cuidadosamente para eliminar qualquer resíduo de permanganato.
6. A concentração da solução estará em torno de  $0,03 \text{ mol L}^{-1}$ .

### 3.2. Padronização da solução de $\text{KMnO}_4 \pm 0,03 \text{ mol L}^{-1}$

1. Pesar exatamente (usar naveta de pesagem) e transferir para um béquer de 50 mL cerca de 0,1400 g de oxalato de sódio ( $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , MM 134,00  $\text{g mol}^{-1}$ ), previamente seco em estufa a  $120 \text{ }^\circ\text{C}$ , durante 2 horas.
2. Adicionar 30 mL de água destilada, dissolver o sólido com o auxílio de um bastão e transferir quantitativamente para um Erlenmeyer (250 mL). Adicionar mais 20 mL de água destilada.
3. Adicionar cuidadosamente 5,0 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1:1 (v/v).
4. Titular com a solução de  $\text{KMnO}_4$  **até aproximadamente 90% do ponto de equivalência** (calcular o volume a ser adicionado até este ponto).
5. **Aquecer o conjunto a  $55\text{-}60 \text{ }^\circ\text{C}$  em banho-maria** durante 30 segundos e finalizar a titulação gota-a-gota até o aparecimento da coloração violeta-clara (rósea) que seja persistente.
6. Repetir a titulação 1x.
7. Descartar os resíduos das titulações no **descarte geral**.
8. Calcular a molaridade média da solução de  $\text{KMnO}_4$ .

### 3.3. Determinação do teor de água oxigenada ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) em uma amostra

1. Pipetar 1,3 mL de água oxigenada ~3% (10 volumes).
2. Transferir para um balão volumétrico de 100 mL e completar com água destilada.
3. Utilizando uma pipeta volumétrica, transferir 25 mL da solução de água oxigenada, anteriormente preparada, para um Erlenmeyer (250 mL).
4. Adicionar aproximadamente 25 mL de água destilada e 5,0 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1:1 (v/v).
5. Titular com solução padronizada de  $\text{KMnO}_4$  até próximo ao ponto de equivalência.
6. Aquecer o conjunto a  $55\text{-}60 \text{ }^\circ\text{C}$  em banho-maria e finalizar a titulação gota-a-gota até o aparecimento de coloração violeta-clara (rósea).
7. Repetir a titulação 2x.
8. Descartar os resíduos da titulação no **descarte geral** e o restante da solução padrão de  $\text{KMnO}_4$  no **descarte para permanganato**.
9. Calcular a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em  $\text{g L}^{-1}$ , em % (p/v) e o número de “volumes” da solução.