



Universidade de São Paulo
Instituto de Química

QFL1212 - QUÍMICA ANALÍTICA II

GUIA DE LABORATÓRIO

Docentes: Mauro Bertotti (B2 Superior)

Jivaldo do Rosário Matos (B8 Térreo)

Lúcio Angnes (B12 superior)

Monitores Pós Graduação: Miguel Barbará (B5 – superior)

Luidgi Giordano (B5 – superior)

Daniel Rodrigues da Silva (B2 – Térreo)

Thalita Guedes (B2 – Superior)

Monitores Graduação:

Técnicos: Armando Henrique dos Santos (B7 Térreo)

Aluno: _____

Laboratório: 1 ; 2 ; 3 **Bancada Nº** _____

Amário Nº _____

2017

**QFL-1212 - QUÍMICA ANALÍTICA II
PERÍODO NOTURNO -**

**GUIA DE LABORATÓRIO
2ª PARTE – EXPERIMENTOS 7 A 12**

Grupo	09/05	16/05	23/05	30/05	06/06	13/06
1	POT + VIS	POT + CON	PREP PROJ	BIAMP + KF	COUL + ELE	VOLT + TA
2	POT + VIS	POT + CON	PREP PROJ	BIAMP + KF	COUL + ELE	VOLT + TA
3	VOLT + TA	POT + VIS	POT + CON	PREP PROJ	BIAMP + KF	COUL + ELE
4	VOLT + TA	POT + VIS	POT + CON	PREP PROJ	BIAMP + KF	COUL + ELE
5	COUL + ELE	VOLT + TA	POT + VIS	POT + CON	PREP PROJ	BIAMP + KF
6	COUL + ELE	VOLT + TA	POT + VIS	POT + CON	PREP PROJ	BIAMP + KF
7	BIAMP + KF	COUL + ELE	VOLT + TA	POT + VIS	POT + CON	PREP PROJ
8	BIAMP + KF	COUL + ELE	VOLT + TA	POT + VIS	POT + CON	PREP PROJ
9	PREP PROJ	BIAMP + KF	COUL + ELE	VOLT + TA	POT + VIS	POT + CON
10	PREP PROJ	BIAMP + KF	COUL + ELE	VOLT + TA	POT + VIS	POT + CON
11	POT + CON	PREP PROJ	BIAMP + KF	COUL + ELE	VOLT + TA	POT + VIS
12	POT + CON	PREP PROJ	BIAMP + KF	COUL + ELE	VOLT + TA	POT + VIS

POT + VIS = Titulação Potencimétrica + Titulação Visual

POT + CON = Titulação Potenciométrica + Titulação Condutométrica

BIAMP + KF = Titulação biamperométrica + Determinação de água por Karl Fisher

COUL + ELE = Coulometria + Eletrogravimetria

VOLT + TA = Voltametria + Titulação Amperométrica

Livro texto disponível na rede:

https://www.inesul.edu.br/site/documentos/QUIMICA_ANALITICA_SKOOG.pdf

Leitura mínima para as práticas:

Potenciometria: páginas 553 a 560

Condutometria: Vogel, Otto Alcides Ohlweiler ou Ivo Giolito

Coulometria: 611 a 615

Amperometria e Voltametria: 627 a 633 e 655 a 658

Biamperometria e Karl Fisher: 545 a 547

Horário e Local das aulas de laboratório:
Terças-feiras, 19:00 – 22:40, **lab. 0160, B1-S**

PARTE 2 : QUÍMICA ANALÍTICA QUANTITATIVA

TÉCNICAS ELETROANALÍTICAS

1 LABORATÓRIO: POTENCIOMETRIA + INDICADOR VISUAL

Tópicos Importantes:

1. Familiarização com a técnica potenciométrica e eletrodo de vidro
2. Comparação crítica entre métodos instrumentais e clássicos

Calibração do Eletrodo de Vidro

O eletrodo de vidro combinado deverá ser conectado ao pHmetro e a membrana do eletrodo de vidro deve ter sido previamente hidratada. Durante as medições, a tampa do reservatório de eletrólito do eletrodo de referência deve permanecer aberta. O eletrodo deve ser manuseado com **extremo cuidado**, dada a fragilidade da membrana e custo elevado!

Antes de iniciar a calibração, fixar o eletrodo com uma garra pelo extremo oposto ao da membrana, lavar o bulbo de vidro com jatos de água destilada, retirar as gotas d'água tocando-as levemente com papel absorvente. Em seguida, ligar o pHmetro e selecionar a função pH e digitar ENTRA:

Em seguida selecionar LEITURA e pressionar ENTRA. Na próxima etapa selecionar CALIBRAÇÃO e pressionar ENTRA e seguir os procedimentos requisitados pelo equipamento. Finalizado o procedimento de calibrar, segurar a tecla ESCAPE por alguns segundos para retornar ao menu inicial. *Lembrete: a junção do eletrodo de referência também deve estar submersa na solução.*

Após o procedimento de calibração o equipamento está pronto para realizar as leituras diretas dos valores de pH de amostra desconhecidas. Para entender como a calibração é realizada, no menu inicial escolha a função mV e siga as etapas abaixo:

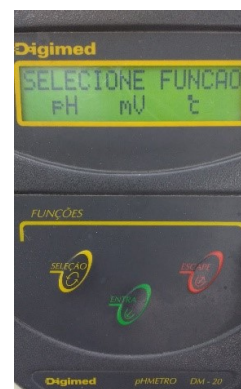
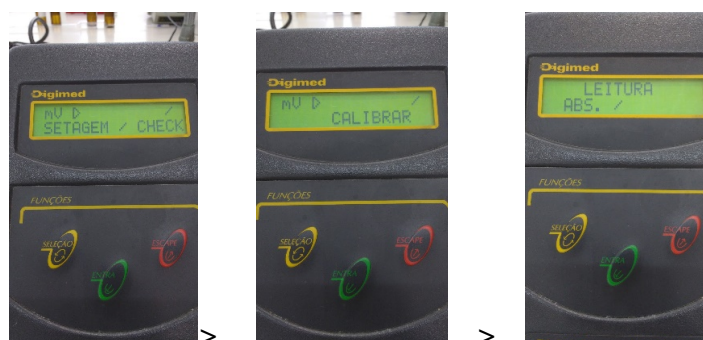


Figura 1



Selecionar Leitura > Selecionar Leitura > Selecionar ABS. (Absoluta)

Realizada as etapas acima, utilizando apenas duas soluções de pH, é possível traçar um gráfico de E (V) versus pH, usando os valores experimentais de **(E₁; pH₁)** e **(E₂; pH₂)** e calcular o valor da inclinação da reta, *s*, que deve possuir um valor próximo a 0,0592 V por unidade de pH, de acordo com a equação de abaixo:

$$E_{EVC} = E_{célula} = k + 0,0592 \log [H^+] \text{ ou } E_{EVC} = E_{célula} = k - 0,0592 \text{ pH (Equação 1)}$$

Onde EVC = potencial lido com o eletrodo de vidro

Questão

1) Com os dados experimentais, (E1 ; pH1) e (E2; pH2), traçar a reta E (mV) vs pH e calcular o valor da inclinação da reta, s. Discutir eventuais discrepâncias em relação ao valor teórico.

Titulação ácido-base (ácido fosfórico x NaOH) – Indicador Visual

Meça 10,0 mL da amostra contendo ácido fosfórico, com uma pipeta, e titule com a solução 0,1 mol L⁻¹ de hidróxido de sódio fornecida (anote a concentração exata indicada no rótulo). Utilizar indicador fenolftaleína (4 gotas no máximo). Faça a determinação em duplicata e calcule a concentração de ácido fosfórico do padrão

Titulação ácido-base (ácido fosfórico x NaOH) – Indicador Instrumental

Montar a célula potenciométrica: um béquer de 250 ml contendo 10,00 ml da solução amostra (Utilizar pipeta) contendo ácido fosfórico e por volta de 60 a 70 mililitros de água destilada (**o suficiente para cobrir o eletrodo de vidro**). Colocar a barra magnética no frasco, introduzir a o eletrodo de vidro combinado (EVC), previamente calibrado usando duas soluções tampão (**já realizado anteriormente**), conectando-o corretamente ao pHmetro. Ligar o agitador magnético. Aguardar a homogeneização e anotar o valor de pH inicial. Titular com uma solução de NaOH previamente padronizada, adicionando os incrementos descritos na Tabela abaixo. Após isso, construir um gráfico e calcular o valor da concentração do H₃PO₄ na amostra, realizar o experimento em duplicada. Utilize os computadores do laboratório para construir o gráfico. **Verificar se o gráfico está consistente com a tit. Visual.**

V _{adi} / ml	pH	V _{adi} / ml	pH	V _{adi} / ml	pH
0,0		9,5		17,5	
1,0		10,0		18,0	
2,0		11,0		18,5	
3,0		12,0		19,0	
4,0		12,5		19,5	
5,0		13,0		20,0	
5,5		13,5		21,0	
6,0		14,0		22,0	
6,5		14,5		24,0	
7,0		15,0		26,0	
7,5		15,5		27,0	
8,0		16,0			
8,5		16,5			
9,0		17,0			

Questão

1) Os valores de concentração encontrados pelo método instrumental e visual para detecção do ponto final da titulação foram concordantes? Discuta. Informação: A viragem da fenolftaleína ocorre na faixa de pH = 8,2 – 9,8

Tópicos Importantes:

1. Familiarização com a técnica potenciométrica e eletrodo de vidro
2. Familiarização com a técnica condutométrica

Calibração do Eletrodo de Vidro

O eletrodo de vidro combinado deverá ser conectado ao pHmetro e a membrana do eletrodo de vidro deve ter sido previamente hidratada. Durante as medições, a tampa do reservatório de eletrólito do eletrodo de referência deve permanecer aberta. O eletrodo deve ser manuseado com extremo cuidado, dada a fragilidade da membrana e custo elevado!

Antes de iniciar a calibração, fixar o eletrodo com uma garra pelo extremo oposto ao da membrana, lavar o bulbo de vidro com jatos de água destilada, retirar as gotas d'água tocando-as levemente com papel absorvente. Em seguida, ligar o pH-metro, acertar a temperatura (veja termômetro imerso em água na bancada) e mergulhar o eletrodo na solução tampão de pH aproximadamente 7,00, primeira solução de calibração. Lembrar que a junção do eletrodo de referência também tem de estar submersa. Movimentar, com cuidado, a solução tampão e ligar o potenciômetro. Para calibração, seguir as orientações do responsável pelo experimento.

Após o procedimento de calibração, os instrumentos comerciais modernos permitem memorizar a calibração, proporcionando leituras diretas dos valores de pH de soluções amostra com pH desconhecido.

Calibração da Célula Condutométrica

Colocar a célula condutométrica na solução de referência e ajustar o valor de condutância, se necessário, para o valor de referência.

Determinação potenciométrica e condutométrica (simultânea) de vinagre adulterado

Preparação da Amostra: Pipetar 10,00 ml da amostra de vinagre adulterado para um balão de 100,0 ml. Completar o volume e homogeneizar.

Célula, Medidas de Condutância e pH

Montar a célula condutométrica: um béquer de 250 ml contendo 25,00 ml da solução amostra e aproximadamente 75 ml de água destilada (**pode ser menos, o suficiente para cobrir a célula de condutância e o eletrodo de vidro, mas tem que ser conhecido o volume final adicionado à célula!!!**). Colocar a barra magnética no frasco, introduzir a célula condutométrica (as placas de Pt devem ficar totalmente imersas na solução), inserir conjuntamente no béquer contendo a solução a ser titulada, o eletrodo de vidro combinado (EVC), previamente calibrado (**já realizado anteriormente**), conectando-o corretamente ao pHmetro. Ligar o agitador magnético. Aguardar a homogeneização. Titular com uma solução de NaOH previamente padronizada, adicionando incrementos de volumes de 0,5 ml. Anotar os valores de condutividade e pH, inserindo-os na planilha do Programa Excel instalada nos computadores do laboratório.

Observação: Em todas as titulações, o valor do incremento não precisa ser rigorosamente o sugerido. Anote o valor que realmente foi adicionado e utilize-o nos cálculos e nos gráficos. **Calcular a concentração de ácido acético e ácido clorídrico no vinagre.**

Questão

- 1) Explicar porque, sendo o ácido clorídrico um ácido forte, o salto de pH na região do ponto de equivalência para a neutralização do HCl é menor do que o salto de pH observado no ponto de equivalência para neutralizar o ácido acético.
- 2)

3 LABORATÓRIO: COULOMETRIA e ELETROGRAVIMETRIA

*****OBS: TRAZER UMA AMOSTRA DE SUCO DE LARANJA (CAIXAINHA OU LATA)*****

Tópicos Importantes:

1. Familiarização com Leis de Faraday, quantidade de eletricidade, eficiência de corrente (100%) para uma reação eletroquímica.
2. Método adequado para localização do ponto final em titulação coulométrica.
3. Aparelhagem de coulometria clássica.
4. Determinar a concentração de ácido ascórbico em suco de laranja por coulometria.

Coulometria: Calibração da corrente fornecida pelo Coulômetro

Verifique a corrente fornecida pela fonte empregando o multímetro. Anote o valor exato (deve ser próximo a 10 mA). NÃO TOQUE NO BOTÃO DE AJUSTE DE CORRENTE.

Coulometria: Quantificação de Ácido Ascórbico (Indicador Visual)

Adicione à célula coulométrica 70 mL de solução tampão HAC/Ac 0,1 M contendo 2 g de KI e 1 mL de solução de amido. Conecte os eletrodos aos polos adequados da fonte de corrente constante, adicionando solução 0,5 M de Na₂SO₄ ao cilindro protetor. Adicione com uma micropipeta 0,050 mL de solução padronizada (0,10 M) de ácido ascórbico à célula coulométrica. Proceda à eletrólise, usando a corrente de 10 mA, até aparecimento de coloração levemente azul. Adicione 5,0 mL da amostra de suco e repita a operação por mais duas vezes. Com os dados obtidos determine a concentração do ácido ascórbico e compare com o valor pré-estabelecido no rótulo do frasco.

Determinação de ácido ascórbico em suco de fruta: Utilizando o método do item anterior, determine a concentração de ácido ascórbico presente em suco de fruta natural. Pipete 5,0 mL do suco filtrado à célula coulométrica, adicione os reagentes necessários para a titulação com I₂ e proceda à eletrólise. Repita o procedimento 3x para obter o valor médio acompanhado da respectiva estimativa de desvio padrão.

Determinação de cobre(II) por eletrogravimetria

A rede de platina, previamente limpa (em HNO₃ conc.) e seca, deve ser pesada em balança analítica. Não se deve tocar na rede com os dedos; manuseá-la somente pela haste.

Posicionar a rede e o agitador no aparelho.

- 1) Uma alíquota de 25,0 mL da solução de Cu(II) deve ser pipetada para um béquer de 150 mL.
- 2) Adicionar a este bequer 1 mL (proveta) de HNO₃ previamente fervido e de 2 mL de H₂SO₄ concentrado, NA CAPELA.
- 3) Posicionar o béquer no aparelho, baixando o conjunto rede/agitador; diluir com água destilada até cobrir cerca de 2/3 da rede.
- 4) Ligar o agitador e proceder à eletrólise, usando corrente de 0,5 A.
- 5) Decorridos 20 minutos, diluir a solução com água destilada de modo a cobrir mais uma parte da rede e observar se não há depósito de cobre na porção recém-imersa. A não ocorrência de depósito, é indício de que a eletrólise está terminada; caso contrário, esperar mais 10 minutos até que a eletrólise se complete.

- 6) Desligar o agitador. Com a tensão ainda aplicada, retirar a rede da solução e lavar com água destilada (pisseta). Desligar a tensão. Retirar a rede do suporte, lavar com álcool, secar em estufa e pesar.
- 7) Calcular a concentração do cobre em moles/L e g/ L.

Questões

- 1) Calcule a concentração (em mol/L) de ácido ascórbico contido no suco de fruta.
- 2) Calcule o volume de suco necessário para obter 1 g de ácido ascórbico.
- 3) Discuta eventuais problemas associados à aplicação desse método para a determinação de ácido ascórbico em outros tipos de amostras.
- 4) Compare o resultado com os valores apresentados na caixa ou lata do suco.
- 5) Qual é a função do cilindro protetor? O que ocorreria se este não fosse usado?
- 6) Calcule a concentração (em mol/L) de cobre na solução analisada.
- 7) Porque a rede de Pt deve ser retirada da solução antes de desligar o aparelho?
- 8) Qual a razão para adicionar HNO_3 ? e + H_2SO_4 ?

4

LABORATÓRIO: AMPEROMETRIA E VOLTAMETRIA

*****OBS: TRAZER UMA AMOSTRA DE SUCO DE LARANJA (CAIXINHA OU LATA)*****

Tópicos Importantes

1. Obter e interpretar as curvas corrente *versus* tensão.
2. Avaliar a relação entre corrente limite/corrente de pico e concentração.
3. Determinar a concentração de ácido ascórbico em amostra de suco de laranja pelas técnicas de voltametria e amperometria.

1. Voltametria: Familiarização com o potenciostato

Ler as instruções de uso do funcionamento do potenciostato; identificar os eletrodos e ligar o instrumento (inclusive, se for o caso, o microcomputador, carregando o programa apropriado).

2. Voltametria: Registrar voltamogramas cíclicos de soluções padrão de Ferricianeto de potássio e de Ácido Ascórbico.

1 - Transfira 10,0 mL solução de KCl 0,1 mol L⁻¹ para um bécker (de 20 mL). Prenda o béquer sobre o agitador magnético. Insira os três eletrodos, listados abaixo até a total cobertura das áreas dos eletrodos com a solução e conecte-os corretamente ao potenciostato (peça ao monitor/professor para verificar se está correto antes de ligar o equipamento).

- Eletrodo de trabalho: eletrodo de carbono vítreo.
- Eletrodo de referência: Ag / AgCl, (KCl sat.).
 - Eletrodo auxiliar: eletrodo de platina.

2 - Na interface do software do potenciostato, escolher o método "Setup view" -> "Procedures" -> "Cyclic Voltammetry". Ajustar os parâmetros conforme discutido no colóquio inicial ($E_i = -0,5 \text{ V}$; $E_f = 0,8 \text{ V}$; $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$; $t_{\text{equil}} = 5 \text{ s}$).

3 - Feito isso, registre um voltamograma cíclico para o eletrólito suporte (KCl = 0,1 mol L⁻¹ = **Branco**). Para salvar o arquivo, na janela "Analysis View" com opção "Show data grid", selecione o voltamograma e clique em "Export ASCII".

4 - Para salvar demais voltamogramas, proceder da mesma maneira.

5 - Deste modo, registre um voltamograma cíclico para a solução de ferricianeto de potássio 0,1 mmol L⁻¹ em KCl = 0,1 mol/L⁻¹.

6 - Terminado o experimento ligue o agitador magnético e registre novamente o voltamograma sob condições hidrodinâmicas.

7 - Repetir o procedimento para a solução de Ácido Ascórbico de mesma concentração ($0,1 \text{ mmol/L}^{-1}$) agora em tampão fosfato. Nos pHs 4,0 e 7,0.

8 - Comparar os resultados em termos de perfil voltamétrico obtido, relações de corrente e potencial.

3. Voltametria: Instalação do potenciostato e ajuste dos parâmetros para a construção da curva de calibração por adição de padrão

A curva de calibração será construída usando o método de adição de padrão ou adição de analito. Será adicionado ácido ascórbico à amostra de suco de laranja. A concentração de ácido ascórbico utilizado será de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Quatro soluções serão preparadas adicionando-se 0, 100, 200 e 300 μL da solução padrão de ácido ascórbico em um 4 balões volumétricos de 10,00 mL. Uma alíquota de 5,00mL do suco de laranja, previamente filtrada, será adicionada a cada um dos 4 balões volumétricos preparados anteriormente. Após isso, adicionar aproximadamente 0,8 g de KCl a cada um dos balões volumétrico utilizados anteriormente e completar o volume do balão com água destilada.

Em seguida prenda o béquer de 10 mL sobre o agitador magnético. Insira os três eletrodos, listados abaixo até a total cobertura das áreas dos eletrodos com a solução (procedimento mais adiante), e conecte-os corretamente ao potenciostato (consulte o professor/monitor para fazer isso).

- Eletrodo de trabalho: eletrodo de carbono vítreo.
- Eletrodo de referência: Ag / AgCl, (KCl sat.).
- Eletrodo auxiliar: eletrodo de platina.

Na interface do software do potenciostato ajustar os parâmetros conforme discutido no colóquio inicial ($E_i = 0 \text{ V}$; $E_r = 1 \text{ V}$; $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$; $t_{\text{equil}} = 5 \text{ s}$).

Feito isso, registre um voltamograma cíclico para cada uma das soluções preparadas anteriormente. Com o valor das correntes de pico para cada um dos voltamogramas registrados construa a curva de calibração e determine a concentração de ácido ascórbico no suco de laranja.

4. Voltametria: Instalação do potenciostato e ajuste dos parâmetros para a construção da curva de calibração

Repetir o mesmo procedimento anterior sem a adição da amostra a cada um dos balões volumétricos. Atenção, durante o processo de quantificação utilizar o registro voltamétrico da amostra utilizado no experimento anterior.

5. Amperometria

Montar a sistema abaixo para realizar a titulação do ferricianeto de potássio com ácido ascórbico:

Na célula previamente limpa (Vial), colocar 5,0 mL do suco de laranja (previamente filtrado) + 12,0 mL de tampão HAc/NaAc ($0,2 \text{ M}/0,2 \text{ M}$). Após isso, inserir os eletrodos de trabalho (Eletrodo de Carbono), referência (Ag/AgCl) e auxiliar (Carbono vítreo). Realizar os experimentos com agitação da solução utilizando barrinha magnética. Mudar o método para "Amperometric Detection". Fixar o potencial em valor correspondente ao da corrente limite do processo de redução do $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ e o tempo de análise em 5000 s. Inicie a análise, clicando em "Start" e aguarde até a estabilização da corrente. Passe a fazer adições de 250 μL de titulante $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ (concentração de 10 mM) com auxílio de uma micropipeta monocal

(volume variável) e observe a corrente após a adição de nova alíquota do titulante. Antes de fazer novas adições, aguarde a estabilização da corrente (formação de um patamar).

Determinar o ponto final da titulação por meio do gráfico da corrente de difusão corrigida versus V (mL) de titulante. O fator de correção devido à diluição é $(V_{\text{inic}} + V_{\text{adic}}) / V_{\text{inic}}$. Calcule a concentração de ácido ascórbico na amostra em mg L^{-1} e compare com os resultados obtidos através dos voltamogramas cíclicos.

Questões

- 1) Explique o perfil voltamétrico dos voltamogramas de ferricianeto e ácido ascórbico, registrados no experimento 2. Ambos podem ser classificados como reversíveis? Os processos observados possuem dependência com o pH do meio?
- 2) Existiu alguma diferença entre o coeficiente angular da curva de calibração em meio aquoso e a curva obtida no meio da amostra? Se sim, ao que se deve esse efeito, experimentos 3 e 4?
- 3) Calcule a quantidade de ácido ascórbico na amostra em mg/L de amostra e compare com os resultados obtidos no experimento de Coulometria.

5

LABORATÓRIO: BIAMPOMETRIA E KARL-FISCHER

Tópicos Importantes:

1. Familiarização com a técnica biampométrica
2. Titulações envolvendo sistemas com pares eletroquimicamente reversíveis e irreversíveis
3. Aplicação: Determinação de água em solventes orgânicos (método de Karl Fischer) e amostras sólidas.

Titulação biampométrica de iodo com tiosulfato

Adicionar à célula de titulação 25,0 ml de solução saturada de iodo e adaptar adequadamente os eletrodos de platina na célula de titulação, mergulhando-os na solução a ser titulada. Ajustar a diferença de potencial entre os eletrodos de platina para 50 mV e medir a corrente elétrica no início do experimento e após cada nova adição de 0,5 ml do titulante (solução padrão de tiosulfato de sódio $0,01 \text{ mol l}^{-1}$), homogeneizando continuamente a solução com o auxílio de uma barrinha magnética. Com os dados obtidos, construir o gráfico relacionando a corrente medida como função do volume adicionado da solução de tiosulfato. Determinar a solubilidade do iodo em água em mol l^{-1} e g l^{-1}

Determinação de H_2O utilizando o reagente de Karl Fischer

A padronização do reagente de Karl Fischer será feita titulando-se alíquotas conhecidas de água destilada (**10 μl**), previamente adicionadas à célula de titulação. As amostras a serem utilizadas no experimento consistem em álcool combustível (**usar 100 μL de amostra**) e tartarato de sódio hidratado (**usar no máximo 50 mg de amostra**). Sabendo que a porcentagem média de água na amostra de álcool combustível é de 6%, calcule o volume a ser adicionado à célula de titulação para que seja gasta uma quantidade de reagente de KF similar à empregada na padronização. No caso da titulação da amostra sólida de tartarato, calcule o número de hidratação do sal.

Questões

- 1) Explique o princípio teórico da utilização da biampometria como técnica instrumental de detecção do ponto final das titulações utilizadas no experimento de hoje.
- 2) Quais seriam outras possíveis aplicações do método proposto por Karl-Fischer?
- 3) Qual é a reação de Karl-Fischer? Seria possível utilizar a outra técnica aliada ao procedimento proposto neste experimento?