

INTRODUÇÃO

Em 1920, surgiu a voltametria pelo desenvolvimento da polarografia através de J. Heyrovsky; por este trabalho, foi-lhe concedido o Prêmio Nobel de Química no ano de 1959.

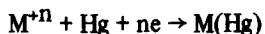
Desde Zbinden, idealizador da análise por redissolução (1931), até os dias de hoje esta técnica analítica evoluiu aumentando o seu espaço entre os diversos métodos analíticos (1). Este aumento de interesse na aplicação de técnicas eletroanalíticas para uma variedade de problemas químicos (2-8) (por exemplo: determinação e especificação de metais traços poluentes do meio ambiental) é devido a voltametria de redissolução anódica cuja técnica é a mais sensível entre as eletroanalíticas (9-14) (sensibilidade 10^{-9} M), mas limitada quanto ao número de elementos a serem determinados. Entre eles estão o S, Cl, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, Ag, Cd, In, Sn, Sb, I, Au, Hg, Tl, Pb, e Bi apesar de que a grande maioria dos elementos da tabela periódica poderem ser determinados por polarografia (15).

O principal fator, da não viabilidade da utilização da voltametria de redissolução anódica para a grande maioria dos elementos, é a baixa solubilidade destes elementos em mercúrio para formar amálgama (16). Todavia, métodos de pré-concentração no eletrodo de mercúrio por adsorção de seus complexos (o ligante adsorve em um determinado potencial e o complexo em potencial vizinho) tem sido utilizados com êxito para a determinação quantitativa de íons (17-27) que até então eram impossíveis de serem determinados por métodos de redissolução.

Devido a grande necessidade desta nova técnica para a determinação de elementos traços no meio ambiente (nível de sub-ppb) e ao seu baixo custo operacional (comparado aos preços dos aparelhos da espectrofotometria de absorção atômica), pretende-se introduzir a voltametria adsortiva por redissolução nos laboratórios de ensino da graduação e pós-graduação nas disciplinas respectivas de análise instrumental e laboratório de química eletroanalítica (somando-se às experiências que envolvem a potenciometria direta; as polarografias: clássica (28), de pulso diferencial, de c-a; a voltametria de redissolução "convencional" e a outras técnicas consagradas).

A literatura ainda é incipiente sobre a teoria dos procedimentos de redissolução baseados na acumulação adsortiva em eletrodos de mercúrio:

— Wang (29) compara a análise de redissolução convencional (preconcentração eletrolítica)



com a preconcentração alternativa baseada na acumulação adsortiva

O solução \rightarrow O superfície

— Kissinger, Heineman e Anson (30) falam sobre os tipos de adsorção bem como seus efeitos

— Kuo (31) utiliza a equação

$$Q = n F A \Gamma$$

para determinar a superfície coberta (Γ) no eletrodo pela acumulação adsortiva. Onde Q é carga, F é a carga de um mol de elétrons, n é o número de elétrons por molécula oxidada ou reduzida e A é a área.

— Bard e Faulkner (32) explicam a isoterma de adsorção de Langmuir, para a superfície coberta do eletrodo, utilizando a equação

$$\Gamma = \Gamma \text{ max. } (BC/1+BC)$$

Onde Γ é o número de moles em equilíbrio, $\Gamma \text{ max.}$ é o número máximo possível de moles, C é a concentração das espécies adsorvíveis na solução e B é o coeficiente de adsorção.

— Braun e Metzger (34) relacionam o potencial com o tempo de acumulação e redissolução (Figura 1)

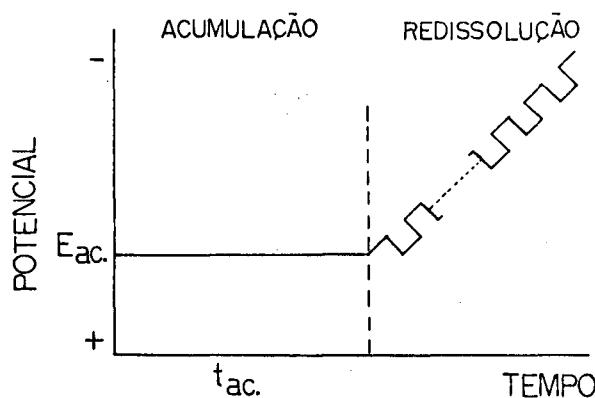


Fig. 1 — Relação entre o potencial e o tempo de acumulação e redissolução no método da voltametria adsortiva por redissolução (figura reproduzida com autorização dos autores).

A experiência inicial (para a Análise Instrumental I) é a determinação analítica do alumínio através da complexação com o corante solocromo violeta RS ("Ácid Alizarin violet N" da Aldrich — 25g U\$7,10) utilizando a voltametria adsortiva por redissolução

O EXPERIMENTO

INSTRUMENTAÇÃO E MATERIAIS

O equipamento requerido para este experimento inclui um analisador de redissolução com apropriado registrador, um eletrodo de trabalho (mercúrio de gota estática), um eletrodo de referência (Ag/AgCl — saturado de KCl), um eletrodo auxiliar (fio de platina), uma célula apropriada, um agitador magnético e um magneto (de 1 cm de comprimento por 2 mm de espessura) para o transporte convectivo durante a etapa de acumulação.

A "Princeton Applied Research Corporation (Princeton, NJ 08540, USA)" comercializa um sistema completo constituído pelos: (PAR) modelo 264 A "Stripping Analyzer", (PAR) modelo 303A "Static mercury drop electrode", Cédula (PAR modelo 0057) e um registrador (PAR modelo 0073 X-Y). Este sistema com algumas peças de reserva

custa em torno de U\$12.000 (Cz\$ 166.080,00). Outros existem no mercado internacional: "Bioanalytical Systems Inc", "Sargent-Welch" e "IBM Instruments Inc". nos Estados Unidos.; "Laboratomi přístroje" na Checoslováquia; "Tacussel" na França; "Amel" na Itália; "Metrohm" na Suíça e "Mitsubishi" no Japão.

Por borbulhamento do nitrogênio na solução amostra (A solução amostra é a solução que contém o alumínio, o seu complexante-SVRS e o eletrólito de suporte dentro da célula) evita-se a interferência da redução de O_2 dissolvido (33).

Todas as soluções devem ser preparadas utilizando-se água bidestilada e reagentes extremamente puros. A célula, os tubos de ensaio, balões volumétricos, pipetas e seringas (para μl) devem ser cuidadosamente limpos com HNO_3 (observar nota)

Soluções a serem preparadas:

- Solução estoque de alumínio a 1000 mg. l^{-1} (observar a estocagem na nota)
- Solução estoque de SVRS a $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ (em água). Esta solução deve ser preparada no dia da experiência.
- Solução tampão de acetato 0,2M (pH=4,5). Eletrólito de suporte pela mistura do acetato de amônio e ácido perclórico.
- Soluções diluídas de alumínio a 100, 10 ou $1 \mu\text{g. ml}^{-1}$. Estas soluções devem ser preparadas diariamente.

Para esta experiência o professor poderá adiantá-la montando a aparelhagem, preparando as soluções estoques e providenciando uma aplicação do método (observando as interferências e mascarantes na publicação (17) com certa antecedência.

Caso não seja possível a aplicação do método, consideramos como uma boa experiência a construção da curva de calibração com os cálculos estatísticos (Figura 2).

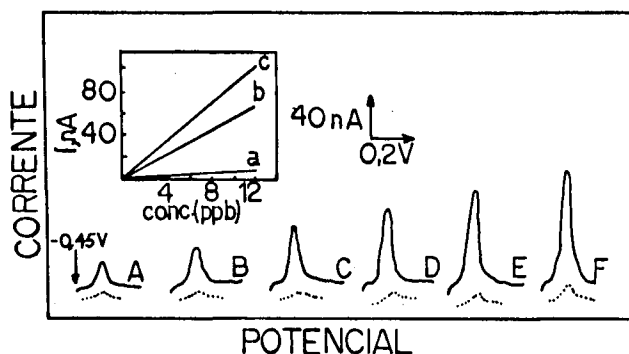


Fig. 2 - Voltamogramas de redissolução obtidos pela variação da concentração do alumínio, $2-12 \mu\text{g. l}^{-1}$ (A-F) (figura reproduzida com a permissão dos autores).

Condições da figura 2:

- "Linear Scan"
- Acumulação por 2 min a $-0,45\text{V}$ com 400 r.p.m. de agitação.
- "Scan Rate" 50 mV. S^{-1}
- Meio tampão acetato (pH=4,5) com $1 \times 10^{-6} \text{ M}$ de SVRS
- As linhas pontilhadas é a resposta correspondente a zero minutos de acumulação.
- É demonstrado, também na figura, a curva de calibração a diferentes tempos de acumulação: (a) 0 min, (b) 1 min, (c) 2 min.
- Tamanho da gota de mercúrio: médio.

PROCEDIMENTO

A curva de calibração é obtida quando se relaciona a corrente do pico de redissolução (máximo) com a concentração do metal a ser analisado (neste exemplo: o alumínio). Geralmente obtém-se uma reta, mesmo que se utilize diferentes tempos de acumulação. Não esquecer de analisar o "branco" seguindo a mesma sequência e condições das soluções que contém alumínio (é um ótimo teste para verificar a contaminação por alumínio).

a) Em sete tubos de ensaio de $\sim 15 \text{ ml}$ adicionar 10 ml do eletrólito de suporte; 0,1ml da solução estoque de SVRS $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ (solução final $1 \times 10^{-6} \text{ M}$); e de zero a $12 \mu\text{l}$ da solução diluída de $10 \mu\text{g. ml}^{-1}$ do alumínio (soluções finais de 0,2,4,6,8,10 e $12 \mu\text{g. l}^{-1}$). Agitar após cada adição.

obs.: caso queira mais dados para melhor cálculo estatístico, repita o item "a" por 3 vezes.

b) Colocar os tubos de ensaio em um bloco de aquecimento a temperatura uniforme e constante por 10 minutos a 90°C . Caso não exista no laboratório um bloco de aquecimento, utilizar outro sistema desde que a temperatura de reação seja a mesma para todos os tubos de ensaio.

c) Retirar os tubos do aquecimento e deixar esfriar por 15 minutos a temperatura ambiente.

d) Transferir a solução "branco" para a célula eletroquímica do "PAR Model 303 A Static mercury drop electrode" e borbulhar nitrogênio por 8 minutos antes de iniciar a operação de obtenção do voltamograma (e por 30s antes de cada ciclo de redissolução adsortivo).

e) Aplicar no eletrodo de trabalho o potencial de pré-concentração de $-0,45\text{V}$ para o tempo de acumulação selecionado (0,1 e 2 min.), enquanto a solução é agitada a 400 rpm. O agitador é parado e depois de 15s o voltamograma é registrado através de um "linear Scan" na direção negativa (catódica) a 50 mV. s^{-1} . A varredura é parada a $-1,0\text{V}$.

obs.1: Em termos de acumulação muito alto existe o problema da saturação da gota de mercúrio - isoterma de Langmuir.

obs. 2: a varredura será lenta caso queira utilizar "differential pulse Scan".

obs. 3: caso utilizar um valor maior para o potencial de pré-concentração haverá diminuição do sinal de corrente e haverá uma rápida saturação da gota de mercúrio. Utilizando-se o potencial $-0,45V$ significa que não estará acumulando o ligante, somente o complexo.

f) Repetir a medida obtida no item "e" pelo menos por três vezes, isto é, repetir o ciclo de redissolução adsorptiva com nova gota de mercúrio.

obs.: o "PAR model 264 A Stripping analyzer" é totalmente automatizado.

g) Repetir as operações "d", "e", e "f" para cada solução de diferente concentração de alumínio.

Após a obtenção dos dados construir uma curva de calibração, conforme a figura 2, relacionando a corrente com a concentração do alumínio.

Uma aplicação, para este método, poderá ser a determinação do alumínio na água da chuva pelo processo da adição de padrão (35).

Os cálculos estatísticos (inclinações, Coeficientes de Correlação, etc. . .) podem ser feitos auxiliado por micro-computador utilizando "software" adequado.

Notas

1. Como os estudantes trabalharão com soluções extremamente diluídas, cuidados na limpeza do material são necessários para minimizar contaminações. Após limpar o material com ácido nítrico (1:1 com água) lavar várias vezes este material com água bi-destilada.
2. Estoque estas soluções em frascos de polietileno extremamente limpos (deixar em ácido nítrico diluído durante a noite.)
3. Note que serão usados na experiência concentrações extremamente diluídas, por isto é conveniente utilizar pequenas seringas (escala micro-litro- μ l).
4. Conversões úteis: $1\text{ppb} = 1\ \mu\text{g.l}^{-1}$; $1\text{ppm} = 1\ \mu\text{g.ml}^{-1}$; $1000\text{ppm} = 1\text{g.l}^{-1} = 1000\text{mg.l}^{-1}$; $1\text{ litro} = 10^3\text{ mililitros} = 10^6\text{ microlitros}$.
5. O estudante deverá manipular o mercúrio com muita cautela (é extremamente tóxico) e evitar o contato do ácido nítrico nos olhos e pele.
6. Através da tabela 1, comparar a voltametria adsorptiva por redissolução com a espectrofotometria de absorção molecular.

Tabela 1

Analogia entre a voltametria adsorptiva por redissolução e a espectrofotometria de absorção molecular.

V.R.Ad.	E.A.M.
Corrente x potencial i depende da concentração	Absorbância x comprimento de onda A depende da concentração
Reação de metal com ligante	Reação de metal com ligante
Mascarantes para interferentes	Mascarantes para interferentes
Mais sensível	Menos sensível

LITERATURA CITADA

- 1 Wang, J., "Stripping Analysis: Principles, Instrumentation and Applications"; Verlag Chemie International, Deerfield Beach, FL, 1985.
- 2 Bruland, K.W.; Coale, K.H.; Mart, L., *Mar. Chem.*, (1985), *1Z*, 285-300.
- 3 Betti, M.; Colombini, M.P., Fuoco, R. e Papoff, P., *Mar. Chem.*, (1985), *1Z*, 313-322.
- 4 Harzdorf, C.; Janser, G., *Anal. Chim. Acta*, (1984), *165*, 201-207.
- 5 Benadiková, H.; Kalvoda, R., *Anal. Lett.*, (1984), *1Z* (A13), 1519-1531.
- 6 Acebal, S.A.; Rebello, A.L., *Anal. Chim. Acta*, (1983), *148*, 71-78.
- 7 Smyth, F.; Goold, L.; Dadgar, D.; Jan, M.R. e Smith, M. R., *Am. Lab.*, (1983), *nov.*, 113-
- 8 Wang, J., *Environ. Sci. Technol.*, (1982), *16*(2), 104A-109A.
- 9 "Application Note S-6" Princeton Applied Research Corp., Princeton, NJ, 08540 (U.S.A.).
- 10 Wang, J., *J. Chem. Educ.*, (1983), *60*, 1074-1075.
- 11 Batley, G.E.; Florence, T.M., *J. Electroanal. Chem.*, (1974), *55*, 23-43.
- 12 Florence, T. M., *J. Electroanal. Chem.*, (1970), *27*, 273-281.
- 13 Ellis, W. D., *J. Chem. Educ.*, (1973), *50*(3), A131-A147.
- 14 Florence, T. M., *J. Electroanal. Chem.*, (1984), *168*, 207-218.
- 15 "Application Note P-2" Princeton Applied Research Corp., Princeton, NJ, 08540 (U.S.A.).
- 16 Ponce, G.E.; Rath, S., *Química Nova*, (1985), *8*(3), 243.
- 17 Wang, J.; Farias, P.A.M.; Mahmoud, J.S., *Anal. Chim. Acta*, (1985), *172*, 57-64.
- 18 Wang, J.; Farias, P.A.M.; Mahmoud, J.S., *Anal. Chim. Acta*, (1985), *171*, 215-223.
- 19 Wang, J.; Farias, P.A.M.; Mahmoud, J.S., *J. Electroanal. Chem.*, (1985) *195*, 165-173.
- 20 Friedrich, M.; Ruf, H., *J. Electroanal. Chem.*, (1986), *198*, 261-268.
- 21 Van den Berg, C.M.G., *Anal. Chim. Acta*, (1984), *164*, 195-207.

- ²² Adeloju, S.B.; Briggs, M.H.; Bond, A.M., *Anal. Chim. Acta*, (1984), *164*, 181-194.
- ²³ Van den Berg, C.M.G.; Huang, Z.Q., *Anal. Chim. Acta*, (1984), *164*, 209-222.
- ²⁴ Lam, N.K.; Kalvoda, R.; Kaponica, M., *Anal. Chim. Acta*, (1983), *154*, 79-86.
- ²⁵ Van den Berg, C.M.G.; Huang, Z.Q., *Anal. Chem.*, (1984), *56*, 2383-2386.
- ²⁶ Van den Berg, C.M.G.; Huang, Z.Q., *J. Electroanal. Chem.*, (1984), *177*, 269-280.
- ²⁷ Van den Berg, C.M.G., *Talanta*, (1984), *31*(12), 1069-1073.
- ²⁸ "Application Note P-5" Princeton Applied Research Corp., Princeton, NJ, 08540 (U.S.A.).
- ²⁹ Ref. 1, p 61.
- ³⁰ Kissinger, P.T.; Heineman, W.R., "Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry", Marcel Dekker Inc., (1984) p 43.
- ³¹ Kuo - nan, Kuo; Bioanalytical Systems Inc., West Lafayette, IN 47906 (U.S.A.).
- ³² Bard, A.J.; Faulkner, L.R., "Electrochemical Methods Fundamentals and Applications", John Wiley & Sons, (1980), p-516.
- ³³ "Application Note D-2" Princeton Applied Research Corp., Princeton, NJ, 08540 (U.S.A.).
- ³⁴ Braun, H., Metzger, M., *Fresenius Z. Anal. Chem.*, (1984) *318*, 321-326.
- ³⁵ Ohlweiler, O.A., "Fundamentos de Análise Instrumental", Livros Técnicos Científicos, (1981), p-408.

LEITURA SUPLEMENTAR

- ¹ Vassos, B.H.; Ewing, G.W., "Electroanalytical Chemistry", John Wiley & Sons, New York, 1983.
- ² Plambeck, J. A., "Electroanalytical Chemistry, Basic Principles and Applications", John Wiley & Sons, New York, 1982.
- ³ Skoog, D. A., "Principles of Instrumental Analysis", Saunders College Publishing, New York, 1985.
- ⁴ Willard, H.W., Merrit, L.L.; Dean, J.A., "Instrumental Methods of Analysis", D. van Nostrand Company, New York, 1974 (nova edição pela Wadsworth International, California U.S.A.).

EDUCAÇÃO

UMA EXPERIÊNCIA DIDÁTICA NO ENSINO DA QUÍMICA ORGÂNICA EM LABORATÓRIO

Bluma G. Soares, Dario X. Pires e Nelson A. Souza

*Instituto de Química
Universidade Federal do Rio de Janeiro*

Recebido em 23/8/85
Cópia revista recebida em 5/11/86

SUMÁRIO

Como parte de esforços no aperfeiçoamento da metodologia empregada no ensino prático da Química Orgânica no Instituto de Química da UFRJ, alteramos os objetivos da disciplina "Química Orgânica Experimental II". As práticas passaram a ser individualizadas, isto é, cada aluno realizou práticas diferentes, de modo a abranger todo o programa de sínteses pré-estabelecido e permitir a ampla discussão dos conceitos teóricos nas reações. Os resultados obtidos foram, em nossa opinião, excelentes e conduziram a um maior desenvolvimento da capacidade de análise e crítica dos diversos aspectos das sínteses por parte dos alunos, em relação a outros grupos submetidos ao ensino mais convencional.

INTRODUÇÃO

A disciplina de Química Orgânica Experimental II do Instituto de Química da UFRJ tem como objetivo o treinamento em sínteses, com aplicação de conhecimentos sobre técnicas de separação e purificação de substâncias, adquiridos em disciplinas anteriores.

A infra-estrutura para o atendimento de grande número de alunos, comumente encontrada na maioria das Unidades de Ensino Superior, é deficiente e prejudica o bom aproveitamento, notadamente nas disciplinas experimentais. O número de horas de aula é reduzido e muitas vezes não se consegue abranger todo o programa, inclusive causando uma abordagem precária dos conceitos teóricos.

A disciplina de Química Orgânica Experimental II, da