

SISTEMA SIMPLES DE TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA CONTÍNUA

João A. Medeiros

Departamento de Química - PUC/RJ e Instituto de Engenharia Nuclear / CNEN - Cid. Universitária - C. Postal 2186
Rio de Janeiro - RJ

M. Lucia C. P. de Carvalho

Departamento de Química Analítica / UFRJ - Cid. Universitária - C. Postal 68563 - Rio de Janeiro - RJ

Recebido em 28/6/91

In order to substitute expensive conventional potentiographs an instrumental system for continuous titrations was developed, using an analogic potentiometric recorder (x-time) and low cost materials. A gravity feeding flask, calibrated to deliver constant flow, was used as buret. Combined Glass - AgCl/Ag electrodes were used for acid-base titrimetry. Differential circuit is avoided by using differential electrodes, protected electrode type, to get derivated curves of potentiometric titrations in argentimetry, as an example of applications of the proposed system. The electrodes are connected directly to the potentiometric recorder, or through a pH-meter with analogic output. Pushing the key to start the advance of the paper of the recorder starts the titration by opening a valve before a capilar which introduces the titrant in the reaction flask, with simultaneous drawing of the potential-time curve (pH or mV x time, proportional to titrant volume). Neutralization curves of HCl, H₃COOH, H₂C₂O₄, and of H₃PO₄ obtained with the developed system using combined glass electrodes, are presented, as well as derivated curves of potentiometric titrations of AgNO₃ solutions with NaCl, using differential Ag-electrodes. The proposed system is equivalent to more expensive systems, delivering comparable results. The system may be enhanced, according to available budget. The neutralization curves obtained agree well with calculated ones.

Keywords: continuous potentiometric titrations, glass electrodes

INTRODUÇÃO

Titulações potenciométricas em volumetria de neutralização, de precipitação, de oxidação-redução, e de formação de complexos são imprescindíveis para laboratórios de análises químicas, análises clínicas, em controle de produção de indústrias, em trabalhos de pesquisa, ou para atividades de ensino^{1,2}.

Titulações descontínuas de soluções, cujas curvas apresentam inflexões pouco acentuadas, ou com múltiplas inflexões, exigem do químico muita experiência no planejamento adequado das adições do titulante, tornando-se necessário, geralmente, o cálculo prévio, segundo equações gerais das curvas de titulação. A maioria dos livros-texto de Química Analítica evita o uso de equações gerais de curvas de titulação^{1,2}, apresentando cálculos aproximados para diferentes partes das curvas, a fim de evitar soluções de sistemas de equações e solução de polinômios de grau elevado. Equações desenvolvidas colocando (H⁺) como variável independente são de solução fácil e evitam o uso de métodos numéricos^{3,5}. O modelo de equações baseado em frações tituladas^{6,7} fornece equações mais simples ainda, e é bem apresentado em livro texto de W.B. Guenther⁸.

O cálculo de curvas de titulação em fração titulada, ou em volume do titulante pode ser feito facilmente com o auxílio de calculadoras programáveis de bolso, mesmo as mais simples^{9,10}.

Programas simples em BASIC para microcomputadores^{10,11}, e em FORTRAN^{12,13} têm sido desenvolvidos, para geração de curvas, em geral de baixa resolução, em impressoras de linha ou matriciais. As equações de fração titulada contra pH, mais simples, fornecem os mesmos valores das equações de volume corrigido contra pH em toda a extensão da titulação em que o sistema está tamponado⁹, e valores coincidentes com determinações experimentais¹¹. Somente

após o último ponto de equivalência os valores obtidos usando as equações de fração titulada fornecem resultados que levam a inflexões melhores do que as reais, pois a diluição da solução não é considerada^{9,11}.

O conhecimento prévio das curvas de neutralização permite selecionar indicadores, para aplicações específicas¹⁴, ou estabelecer valores de pH para o final da titulação, bem como os erros associados. Estes erros têm sido discutidos teoricamente, em geral sem levar em consideração erros experimentais associados às medidas de potencial e de volume^{15,16}.

Titulações contínuas, com registro simultâneo dos sinais medidos pelos eletrodos, requerem um potenciógrafo. Os instrumentos tradicionais são constituídos por um medidor de pH/mV e uma bureta automática, de pistão, acoplada a um registrador potenciométrico analógico, de modo a sincronizar a adição do titulante ao transporte do papel do registrador. Este acoplamento é feito de duas maneiras:

a) por um dispositivo mecânico de precisão, de modo a permitir, através de caixas de redução, variações da velocidade do papel, sincronizada com o fluxo do reagente;

b) por micro-processadores, com o sinal elétrico gerado pela bureta comandando o movimento de motor de passo de um registrador x-y.

Potenciógrafos comerciais utilizam, em geral, circuitos diferenciados para gerar curvas derivadas, e são importados, não estando ao alcance de muitos laboratórios, devido ao elevado custo, ou ao alto fator custo/benefício. O que se verifica, conseqüentemente, é a inexistência de sistemas de titulação intermediários entre uma bureta tradicional, utilizada em conjunto com um medidor de pH/mV, e um potenciógrafo sofisticado. Ultimamente este problema tem despertado o interesse de diversos grupos, e tituladores baseados em buretas de pistão e microcomputadores pessoais acoplados através de interfaces de potência suficiente para acionar motores síncronos da bureta, e a medidores de pH através de interfaces analógico-di-

gitais comerciais. Merece destaque o trabalho de M.C.R. da Silva, da UFRJ¹⁷, que desenvolveu um potenciômetro com uma bureta de pistão construída no Instituto de Química da UFRJ, e um microcomputador de 8 bits.

Um dispositivo simples para fluxo constante, para ser usado em titulações, baseado em pressão exercida por água corrente em um frasco contendo um recipiente flexível com o titulante foi desenvolvido por Swaay e Lolley¹⁸. O uso de frascos de alimentação por gravidade, com fluxo constante, mantido por um capilar na saída, e pelo controle do nível da solução no frasco de alimentação foi apresentado anteriormente por Medeiros e colaboradores para titulações fotométricas, usando uma bomba peristáltica para circular a solução sendo titulada por uma cubeta de fluxo¹⁹ e para volumetria de neutralização, precipitação e redox, usando eletrodos combinados convencionais e diferenciais^{20,21}. O presente trabalho teve o objetivo de aperfeiçoar o sistema, visando a montagem de um titulador de baixo custo para aplicações em titulações potenciométricas, de neutralização, precipitação, e de oxi-redução.

MONTAGEM DE UM POTENCIÓGRAFO

Um sistema para titulações potenciométricas pode ser montado facilmente em qualquer laboratório, utilizando um registrador potenciométrico analógico simples, do tipo x-tempo, e materiais acessórios de baixo custo, para qualquer tipo de titulação.

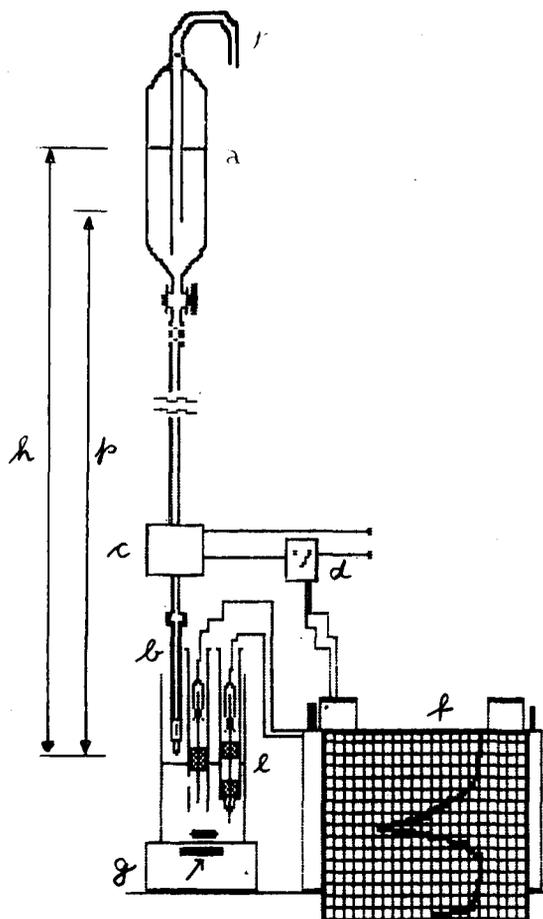


Figura 1. Titulador Contínuo: montagem para titulações potenciométricas com eletrodos diferenciados para argentimetria.

(a= frasco de pressão constante; b= capilar; c= válvula solenóide; d= relé 5 V DC; e= eletrodos; f= registrador potenciométrico analógico; h= altura da coluna de solução; p= altura da coluna de solução que exerce pressão hidrostática; t= tubo de equilíbrio de pressão).

Como bureta é utilizado um sistema de alimentação por gravidade, composto por um frasco de soro fisiológico, de polietileno, ao qual foi adaptado um tubo para manter a pressão interna constante, como um frasco de Mariotte, e acoplada uma mangueira de PVC atóxico, ligada a uma válvula solenóide comercial e a um capilar de vidro, cuja função é a de aumentar consideravelmente a resistência à passagem da solução titulante, de modo a ser o principal responsável pelo fluxo de saída da solução.

A figura 1 apresenta o sistema montado segundo esta idéia e seus componentes principais.

Bureta

Um frasco de soro fisiológico de 500 ml (a) é vazado, com o auxílio de um furador de rolhas, na parte superior, e na abertura formada é introduzida uma rolha de borracha, atravessada por um tubo de vidro fino (t), de cerca de 2 mm de diâmetro interno, que tem a finalidade de manter a pressão constante sobre a coluna de solução de altura (h) e altura que exerce pressão hidrostática (p). Uma mangueira de PVC flexível atóxico, do tipo usado em equipos de soro fisiológico, de cerca de 3mm de diâmetro interno, com comprimento de cerca de 80 cm, é adaptada à saída do frasco. Um capilar de paredes grossas (b), (cerca de 6 mm de diâmetro externo e com < 0,1 mm de diâmetro interno), com comprimento de 15 a 20 cm, é conectado à extremidade da mangueira, de modo a fornecer um fluxo da ordem de 1 a 2 ml por minuto, para uma altura de cerca de 1 metro de coluna solução. Uma válvula magnética plástica (c), do tipo usado em máquinas de lavar roupa ou louça, e em ozonizadores, é intercalada na mangueira. A figura 2 mostra detalhes do capilar, a cuja ex-

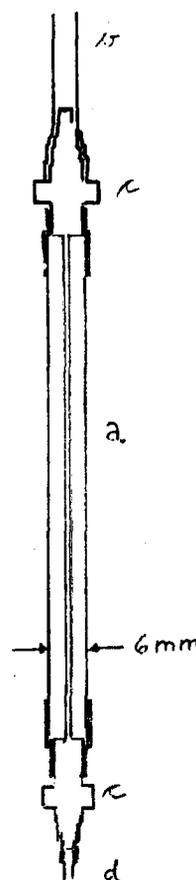


Figura 2. Detalhes do Capilar (componente b da figura 1) (a= capilar de vidro, ϕ_{ext} 6 mm, ϕ_{int} 0,1 mm; b= mangueira de PVC flexível, ϕ_{int} 3 mm; c= adaptador de polietileno; d= tubo "cirúrgico" de polietileno, ϕ_{int} 1 mm).

tremidade é adaptado um tubo do tipo sonda cirúrgica de < 1mm de diâmetro, para liberar gotas de pequeno volume.

A escolha das dimensões do capilar depende do fluxo desejado. O capilar deve oferecer alta resistência à passagem do líquido, para minimizar variações de fluxo causadas por pequenas variações da pressão hidrostática. As dimensões são escolhidas para que o fluxo fornecido seja próximo do valor desejado. O ajuste fino é feito pela variação da altura do frasco, para obter valores exatos, por exemplo 1,00 ou 2,00 ml por minuto, quando o sistema completo estiver montado. A calibração final é feita diretamente no registrador analógico, utilizando o relógio interno: por exemplo 0,5 ml por cm de papel. A altura "h", representada na figura 1, da ordem de 80 a 100 cm, é conveniente para reduzir a variação relativa de pressão hidrostática durante a titulação, a ponto de não haver necessidade de utilização de sistema de nível constante, ou de pressão constante, se o nível da solução no frasco for mantido constante, dentro de faixa de 1cm¹⁹.

A precisão da bureta foi medida a partir da pesagem de solução liberada em um intervalo fixo de tempo, 5 minutos. Nas condições utilizadas, o fluxo é constante, com precisão melhor do que 1%.

Registrador Potenciométrico

É necessário um potenciômetro registrador de um canal, do tipo mais simples, ou seja, x-tempo. Não é necessário um registrador x-y, pois a variável y, correspondente ao volume do titulante, é proporcional ao tempo, definido pelo percurso do papel. Velocidade variável é conveniente, mas não necessária.

Um registrador ECB, modelo 201, utilizado no presente trabalho, dispõe de velocidade variável: 1-2-5-10-20-60 cm/min. As escalas de medida são de 1mV, 10mV, e 100 mV. Um divisor de tensão foi utilizado na entrada, para dispor da possibilidade de redução ou de ampliação do intervalo de medida, escolhendo a escala adequada, de acordo com a amplitude do sinal medido pelos eletrodos. Um mini-relé com bobina que opera com 5 V CC foi acoplado ao interruptor do

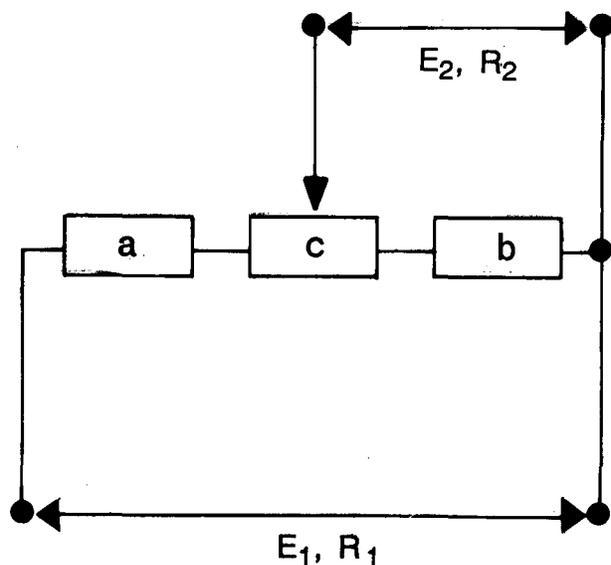


Figura 3 . Divisor de Tensão: usado na entrada do registrador potenciométrico analógico ECB 201.

I) Divisor $E_1/E_2 = 10$

(a = resistor cerâmico, 916 ohm; b = idem 9160 ohm; c = potenciômetro multivoltas, tipo "trimpot", de 100 ohm).

II) Divisor $E_1/E_2 = 1$ a 20 (a, b = idem I; c = potenciômetro multivoltas de 10 kohm).

movimento do motor do registrador. Este relé abre ou fecha o circuito de alimentação da válvula solenóide da bureta, como está indicado na figura 1 (d): quando o registrador é acionado, simultaneamente é iniciada a adição do titulante ao frasco de reação, colocado sobre um agitador magnético, dando início à titulação e ao respectivo registro. Da placa de controle da velocidade de transporte do papel do registrador foi obtida a alimentação de 5 V CC para o relé, de modo a comandar a alimentação do solenóide da válvula magnética. A figura 3 apresenta dois divisores de tensão, um para a razão de tensão de entrada / saída $E_1 / E_2 = 10$, com ajuste fino, e outro para variar a razão entre cerca de 1 a 20, mas sem um ajuste tão fino quanto modelo 1, pois o potenciômetro multivoltas utilizado é de 10 kohm e não de 100 ohm.

Agitadores magnéticos foram construídos usando micromotores CC, do tipo usado em gravadores, pequenos ímãs, controlador de velocidade simples, usando um potenciômetro, ou à base de pequenas fontes de alimentação, reguláveis, de 0-6 volts, construídas dentro de um cilindro de PVC de 4 polegadas.

Eletrodos

Para reações de neutralização foram utilizados eletrodos combinados de vidro-AgCl/Ag (Analion V-602), para a obtenção de curvas de titulação pH x volume.

Para titulações potenciométricas têm sido usados eletrodos metálicos combinados (Pt-AgCl/Ag, ou Ag-AgCl/Ag) comerciais e de construção própria, usando seringas de plásticos de 1 e de 3 ml como corpos de eletrodo, e gel de agar-agar no bico das seringas, ou junções de cerâmica coladas à extremidade das seringas, bem como eletrodos diferenciais construídos segundo modelos apresentados anteriormente²⁰. Para volumetria de precipitação, baseada na formação de AgCl, foram usados eletrodos de fabricação própria, de fio de prata combinado a eletrodo de referência de AgCl, e eletrodos diferenciais de prata, do tipo eletrodo protegido. O modelo mostrado na figura 4 é geral, e utiliza um conector de latão dourado (c) para fixar o fio, de cerca de 1 mm de diâmetro do eletrodo, devido à dificuldade de ser feita uma solda em tungstênio, usado como eletrodo redox em substituição à platina. No caso de fios de prata a solda pode ser feita facilmente, e é preferida. As luvas de borracha preta (b) das extremidades dos êmbolos das seringas são usadas para fixação dos fios no interior do corpo do eletrodo, e para vedação do bico. O eletrodo I é o eletrodo indicador, com o corpo completo (a) da seringa. O eletrodo R, de referência, é construído com um corpo cortado, contendo o fio metálico em câmara "protegida". Um orifício (f) permite a renovação da solução no interior da câmara. Este eletrodo protegido é o de referência, e mede o potencial da solução no estágio imediatamente anterior à adição de titulante. Em outras palavras, este eletrodo mede o potencial da solução com um certo atraso, pois, à medida em que o titulante é adicionado e altera a solução, o eletrodo exposto responde rapidamente à variação de potencial sofrido, enquanto que, na câmara protegida, o eletrodo de referência está imerso na solução "anterior". Há, portanto uma defasagem por um dt, que corresponde a um dv do titulante, nos potenciais medidos nos dois eletrodos, cuja diferença corresponde a um dE, gerando a curva derivada, sem a necessidade de processamento do sinal.

Os eletrodos diferenciais geram um sinal diferencial e, portanto, a curva derivada diretamente, sem a necessidade de circuito derivador.

Os eletrodos podem ser conectados diretamente ao registrador, com ou sem uso do divisor de tensão, ou a um medidor de pH/mV. Para a volumetria de neutralização é conveniente utilizar um medidor de pH com saída analógica ajustável de mV/pH que permite a calibração direta de pH com a escala do papel (por exemplo: Orion 407 A/F).

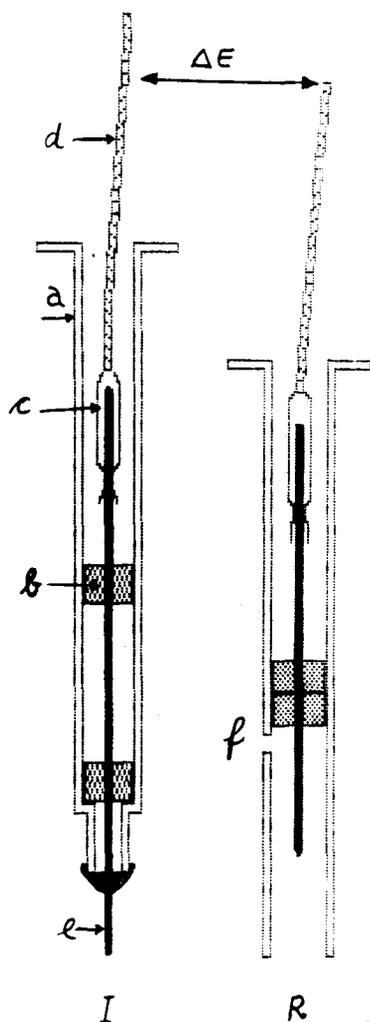


Figura 4 . Par de Eletrodos Metálicos Diferenciais
 I = eletrodo indicador, exposto; R= eletrodo de referência, "protegido" em câmara de solução em estágio mais atrasado de titulação.
 (a= corpo de seringa plástica de 1 ml; b= luva de borracha do êmbolo da seringa; c= conector de latão dourado para pinos de 1 mm; d= fio condutor flexível, encapado; e= eletrodo metálico de fio de Ag, ou Pt ou W).

APLICAÇÕES

O sistema foi dimensionado para fornecer fluxo de 2,0 ml/min, utilizando capilar de 15 cm de comprimento, e a altura (p) foi ajustada a cerca de 80 cm. A calibração foi feita por pesagem de solução liberada em 10 minutos de operação.

Diversas titulações foram feitas para teste, inicialmente, sendo posteriormente utilizado em rotina de determinação de acidez livre em soluções de processos de separação de zircônio/hafnio e de elementos das terras raras.

a) Volumetria de neutralização.

O medidor de pH utilizado, Orion 407 A/F, permite alterar o sinal de saída através de um potenciômetro, variando a razão mV/pH, permitindo calibração do registrador e da escala do papel diretamente em unidades de pH: 5 mV/pH, na escala de 0-100 mV do registrador.

Soluções de diversos ácidos foram tituladas com NaOH 0,1 M. Inicialmente foram titulados 10 ml de HCL 0,100 M com NaOH 0,100 M. A figura 5 mostra a curva de titulação obtida.

Soluções de ácido acético, ácido oxálico e de ácido fosfórico foram tituladas sem qualquer modificação no sistema.

A figura 6 mostra a curva de titulação de uma solução aproximadamente 0,1 M ácido acético. A figura 7 mostra uma curva de titulação de ácido oxálico aproximadamente 0,1 M. A figura 8 mostra uma curva de titulação de ácido fosfórico aproximadamente 0,1 M.

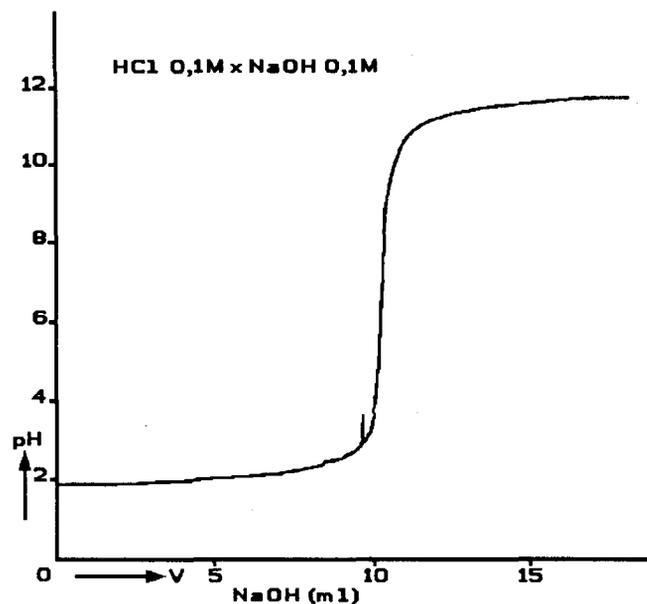


Figura 5 . Curva de Titulação Potenciométrica de Neutralização de HCl 0,1 M com NaOH 0,1 M (eletrodo de vidro combinado com AgCl/Ag, Analion V 602; medidor de pH: Orion 407 A/F; $\phi = 2\text{ml/min}$; velocidade_{papel} = 2cm/min).

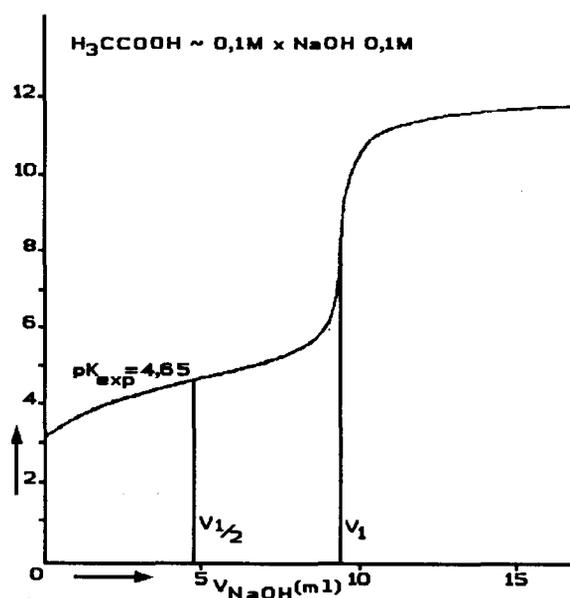


Figura 6 . Curva de Titulação Potenciométrica de Neutralização de Ácido Acético ca. 0,1 M com NaOH 0,1 M (eletrodo de vidro combinado com AgCl/Ag, Analion V 602; medidor de pH: Orion 407 A/F; $\phi = 2\text{ ml/min}$; velocidade_{papel} = 2 cm/min).

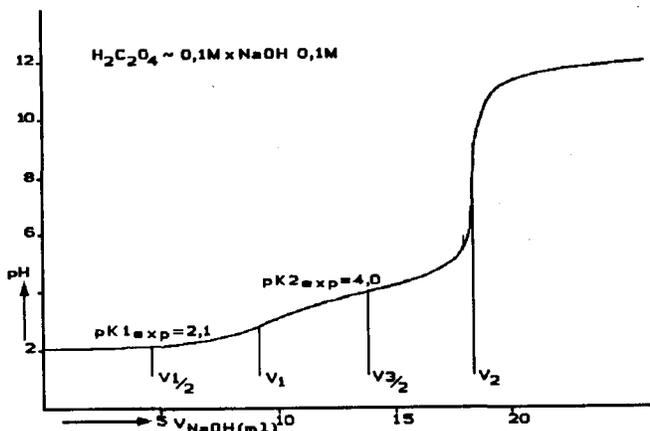


Figura 7. Curva de Titulação Potenciométrica de Neutralização de Ácido Oxálico ca. 0,1 M com NaOH 0,1 M (eletrodo de vidro combinado com AgCl/Ag, Analion V 602; medidor de pH: Orion 407 A/F; $\phi = 2$ ml/min; velocidade_{papel} = 2 cm/min).

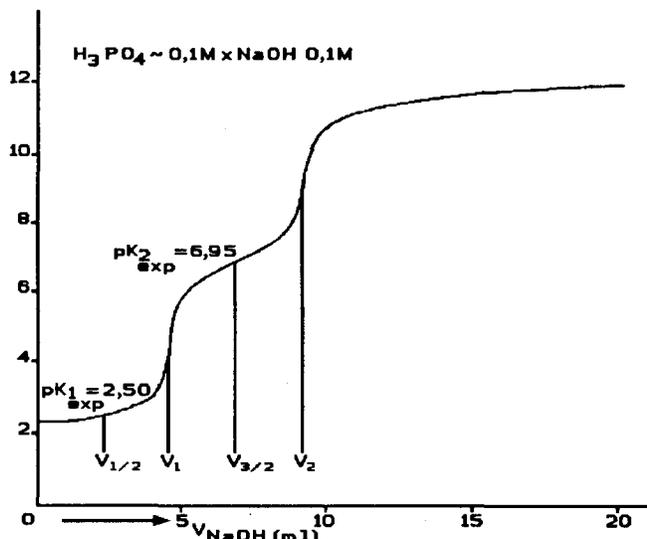


Figura 8. Curva de Titulação Potenciométrica de Neutralização de Ácido Fosfórico ca. 0,1 M com NaOH 0,1 M (eletrodo de vidro combinado com AgCl/Ag, Analion V 602; medidor de pH: Orion 407 A/F; $\phi = 2$ ml/min; velocidade_{papel} = 2 cm/min).

b) Volumetria de precipitação de Ag⁺ com NaCl.

Determinação de Ag⁺ com NaCl 0,01M foi feita, conectando os eletrodos diretamente ao registrador potenciométrico. A figura 9 apresenta uma curva de titulação obtida com um eletrodo indicador de fio de prata combinado a eletrodo de referência de AgCl, de construção própria.

As figuras 10 e 11 apresentam curvas de titulação de Ag⁺ em concentração inicial de cerca de $2,5 \cdot 10^{-3}$ M, obtidas com eletrodo combinado diferencial, de fios de prata, do tipo mostrado na figura 4, ligado ao registrador potenciométrico analógico, através do divisor de tensão modelo 1, mostrado na figura 4, com razão 10 entre a tensão de entrada (entre os eletrodos) e a de saída (entre os terminais do registrador). A diferença entre as curvas está apenas na variação da velocidade de transporte do papel: 2 cm/min na figura 10 e 5 cm/min na figura 11.

A fim de ilustrar o efeito da posição dos eletrodos e do local de introdução da solução titulante são apresentadas duas curvas de titulação sobrepostas, na figura 12. A diferença entre as curvas "a" e "b", com relação à amplitude do sinal diferencial, deve-se à alteração intencional da posição dos eletrodos. A curva "a" foi obtida com os eletrodos aproximados em relação às das figuras 10 e 11, gotejando-se o titulante no centro do vórtex causado pela agitação, e a curva "b" foi obtida separado-se os eletrodos cerca de 4cm, gotejando-se o titulante bem próximo do eletrodo indicador.

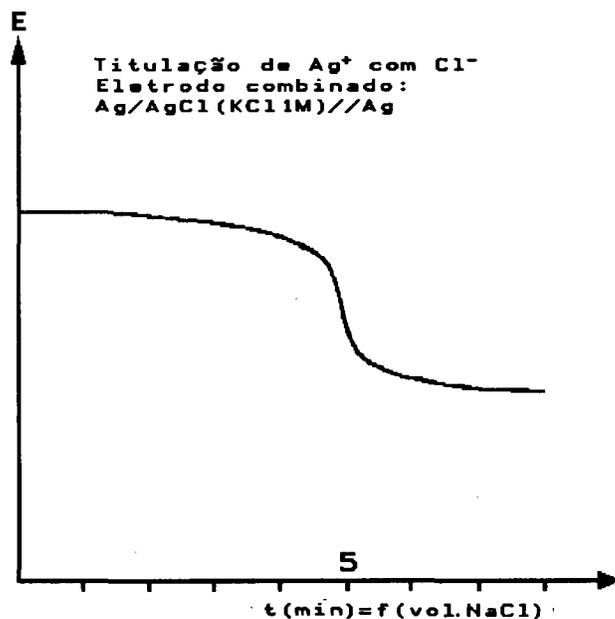


Figura 9. Curva de Titulação Potenciométrica de Precipitação de Ag⁺ ca. $2,5 \cdot 10^{-3}$ M com NaCl 0,01 M (eletrodo combinado de Ag/AgCl/Ag, Metrohm; medidor de pH/ mV Orion 407 A/F; registrador potenciométrico ECB 201).

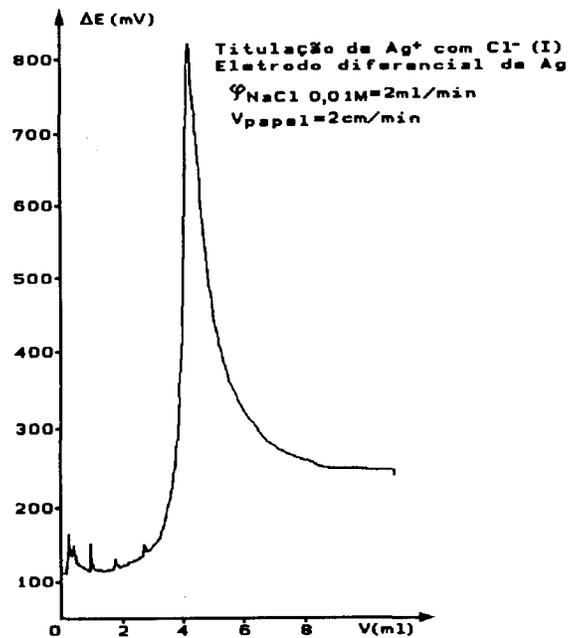


Figura 10. Curva de Titulação Potenciométrica Diferencial I de Ag⁺ ca. $2,5 \cdot 10^{-3}$ M com NaCl 0,01 M (eletrodos diferenciais de Ag; divisor de tensão I ligado diretamente ao registrador potenciométrico ECB 201; $\phi_{NaCl} = 2$ ml/min; velocidade_{papel} = 2 cm/min; 1,0 ml/cm).

DISCUSSÃO

O sistema de titulação apresentado fornece resultados considerados satisfatórios, não ficando muito a dever a sistemas sofisticados importados, e oferece uma alternativa de baixo custo, ao alcance de muitos laboratórios.

A construção de um potenciômetro tradicional envolveria uma bureta de pistão, de custo muito elevado, ou uma bomba injetora de vazão constante, como, por exemplo, uma bomba dosadora de medicamentos, que opera com seringas de injeção (fabricada pela IMBRACRIOS, Ribeirão Preto/SP). Para o processamento do sinal poderia ser usado um circuito diferenciador e um registrador potenciométrico. O inconveniente desta opção estaria no custo de uma bomba dosadora, e na necessidade de uso de acoplamento mecânico de precisão, ou de microprocessadores para sincronizar o volume do titulante gasto com o transporte do papel do registrador.

O uso de um microprocessador envolveria uma interface analógico-digital e desenvolvimento de programas adequados. Neste caso poderia ser usada uma impressora matricial em substituição ao registro potenciométrico analógico, desde que um medidor de pH com saída analógica enviasse o sinal à interface. Seria necessário o desenvolvimento de programas adequados, com suficiente definição gráfica, transmitida para a impressora matricial, para obter curvas com suficiente resolução.

Os frascos utilizados como buretas fornecem precisão suficiente para a maior parte das titulações, e evitam o acoplamento ou a sincronização do volume do titulante com o transporte do papel do registrador, pois a calibração é feita contra o tempo, que é proporcional ao volume do titulante.

O uso de eletrodos diferenciais torna desnecessários circuitos derivadores, não sendo gerado ruído eletrônico, que se sobrepõe ao sinal. As condições de agitação, o fluxo do titulante, e a posição do capilar de entrada do mesmo influem muito na amplitude do sinal enviado ao potenciômetro. Este efeito pode ser observado comparando-se as curvas mostradas na figura 12. É importante observar que este efeito pode ser explorado visando a amplificação do sinal diferencial, independente de divisor de tensão ou de amplificador eletrônico.

Oscilações no sinal acontecem quando o titulante é adicionado diretamente sobre o eletrodo exposto, e devem ser evitadas, introduzindo o titulante em local adequado: no centro do vórtex, ou nas bordas do recipiente. O divisor de tensão é usado para conectar os eletrodos quando a amplitude do sinal for superior a 100 mV. Desta forma dispõe-se de uma variação praticamente contínua das amplitudes do sinal nas diversas escalas de tensão de medida no registrador.

A diferença de potencial dE depende da construção, da posição relativa dos eletrodos, e das condições de agitação e de adição do titulante, pois o sinal diferencial é gerado a partir de um intervalo de tempo de resposta entre os dois eletrodos, devido ao transporte mais lento da solução ao eletrodo protegido.

As curvas são bem proporcionadas usando fluxo de 2,0 ml/min, e velocidade do papel de 2 a 5 cm/min.

As curvas de neutralização obtidas com o uso de eletrodo de vidro combinado com AgCl mostram que o sistema está bem dimensionado, com fluxo de alimentação do titulante adequado à agitação utilizada, pois não são observadas oscilações, ou descontinuidades nas curvas. Em geral não são necessárias curvas derivadas.

Pela curva de titulação do ácido acético mostrada na figura 6, o valor experimental do pK_a no meio em questão seria 4,65, o que corresponde a uma constante $K_a = 2,2 \cdot 10^{-5}$.

A titulação do ácido oxálico, cuja curva é mostrada na figurada 7 permite obter $pK_1 = 2,1$ e $pK_2 = 4,0$ (este valor muito baixo). Da mesma maneira são obtidos, da figura 8, para o ácido fosfórico $pK_1 = 2,5$ e $pK_2 = 6,95$. Estes valores não podem ser considerados como medidas das constantes, pois não

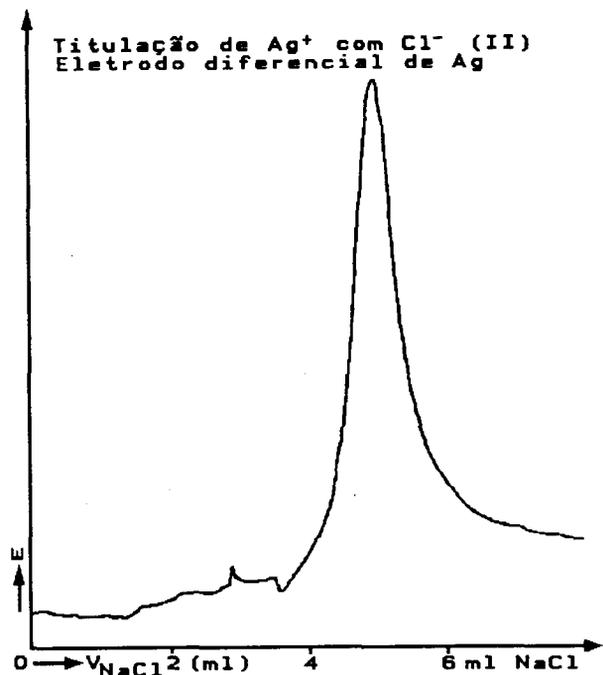


Figura 11. Curva de Titulação Potenciométrica Diferencial II de Ag^+ com Cl^- (II) com $2,5 \cdot 10^{-3} M$ com $0,01 M$ (eletrodos diferenciais de Ag; divisor de tensão I ligado diretamente ao registrador potenciométrico ECB 201; $\phi NaCl = 2 ml/min$; velocidade_{papel} = $5 cm/min$; $0,4 ml/cm$).

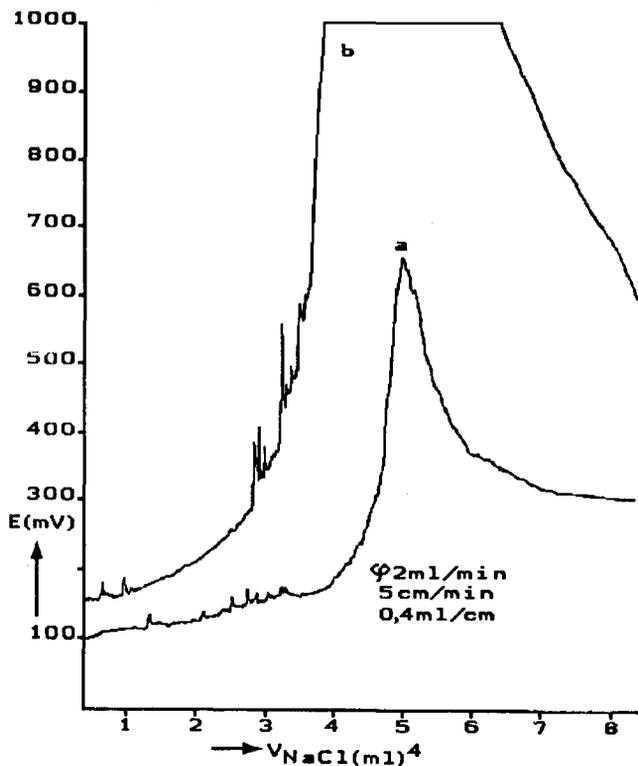


Figura 12: Ampliação de Sinal Diferencial: Efeito de Posição dos Eletrodos e do Local de Adição do Titulante (mesmo fluxo de NaCl, velocidade do papel e divisor de tensão usados na titulação representada na figura 11; a: eletrodos mais próximos e gotejamento no centro do frasco, entre os eletrodos; b = eletrodos mais afastados e gotejamento do titulante próximo ao eletrodo indicador).

sendo este o objetivo, não houve a preocupação de calibração rigorosa das medidas de pH e controle da força iônica, pois para uma titulação potenciométrica bastam resultados relativos de pH.

Recomenda-se o cálculo prévio das curvas onde houver dúvidas sobre a definição das inflexões em soluções muito diluídas ou de misturas de ácidos, com constantes de ionização próximas.

As equações gerais de fração titulada (Φ) como função da acidez permitem calcular facilmente estas curvas com o auxílio de calculadoras programáveis⁹ ou de microcomputadores¹⁰.

Denominando a acidez fornecida pelo ácido em questão $A = (H^+) - Kw/(H^+)$, e "c" a concentração do mesmo, e considerando um volume unitário, teremos, para titulação por NaOH:

* para ácidos fortes

$$\Phi = 1 - A / c,$$

* para ácidos fracos HB

$$\Phi = K_a / ((H^+) + K) - A / c,$$

* para ácidos fracos H₂B

$$\Phi = \frac{K_1(H^+) + 2 K_1K_2}{(H^+)^2 + K_1(H^+) + K_1K_2} - A / c,$$

* para ácidos fracos H₃B

$$\Phi = \frac{K_1(H^+)^2 + 2 K_1K_2(H^+) + 3 K_1K_2K_3}{(H^+)^3 + K_1(H^+)^2 + K_1K_2K_3} - A / c.$$

Normalização das curvas para volumes do titulante pode ser feita facilmente considerando a quantidade do ácido sendo titulado, e a concentração da base titulante: o volume do titulante será o volume equivalente multiplicado por Φ .

O cálculo das curvas pode ser feito de modo mais rigoroso, levantando-se em consideração a variação de volume da solução durante a titulação, sendo o volume do titulante calculado diretamente:

* para ácidos fortes

$$v_b = (c_a \cdot A) \cdot v_a / (c_b + A),$$

* para ácidos fracos HB

$$v_b = \{(c_a \cdot K_a) / ((H^+) + K_a) - A\} \cdot v_a / (c_b + A),$$

* para ácidos fracos H₂B

$$v_b = \left\{ \frac{c_a \cdot (K_1(H^+) + 2 K_1K_2)}{(H^+)^2 + K_1(H^+) + K_1K_2} - A \right\} \cdot v_a / (c_b + A),$$

* para ácidos fracos H₃B

$$v_b = \left\{ \frac{c_a \cdot (K_1(H^+)^2 + 2 K_1K_2(H^+) + 3 K_1K_2K_3)}{(H^+)^3 + K_1(H^+)^2 + K_1K_2(H^+) + K_1K_2K_3} - A \right\} \cdot (c_b + A).$$

Para análise volumétrica o cálculo das curvas a partir das frações tituladas é suficiente, e menos trabalhoso. Para ácidos

fracos as curvas obtidas partir do cálculo de Φ ou de v_b são coincidentes até o último ponto de equivalência, pois os sistemas estão tamponados até este ponto, e variações de volume não alteram o pH.

Todas as curvas seguem as equações citadas razoavelmente bem. Diferenças, que se devem a incertezas nas constantes de ionização, bem como a coligação das medidas de pH e à resposta não "nernstiana" dos eletrodos, não levam a erros na quantificação dos ácidos presentes.

A inflexão pouco acentuada, correspondente à neutralização do primeiro próton do ácido oxálico, pode ser perfeitamente medida usando curva derivada.

O sistema mostrou-se satisfatório para uso em ensino e na prática para análise rotineira, substituindo-se sistemas mais sofisticados e de alto custo.

Aperfeiçoamento do sistema, usando um microcomputador com entrada analógica, do tipo usado para jogos, forneceria recursos adicionais muito interessantes.

REFERÊNCIAS

1. Charlot, G.; *Les Methodes de la Chimie Analytique: Analyse Quantitative Minérale*, Masson et Cie., Paris (1966).
2. Kolthoff, I.M.; Sandell, E.B.; Meehan, E.J.; Brueckenstein, S.; *Quantitative Chemical Analysis*, 4th Ed., Macmillan, New York (1969)
3. Stairs, R. A.; *J. Chem. Ed.* (1978) **55**, 99.
4. Moura, D.R.; Campos, F.F.F²; *Química Nova* (1988) **11**, 182.
5. Moura, D.R.; *Química Nova* (1988) **11**, 373.
6. Waser, J.; *J. Chem. Ed.* (1967) **44**, 274.
7. Willis, C.J.; *J. Chem. Ed.* (1981) **58**, 659.
8. Guenther, W.B.; *Química Quantitativa: Medições e Equilíbrio*, Ed. E. Blücher - USP (1972).
9. Medeiros, J.A.; "Curvas de Neutralização: Cálculo por Calculadoras Programáveis de Bolso", Logos - PUC/RJ (1981).
10. Medeiros, J.A.; "Cálculo de Curvas de Neutralização com o Uso de Calculadoras Programáveis e de Computadores", 1º Encontro Nacional de Química Analítica, PUC/RJ (1982).
11. Melo Ferreira, A.C.; Medeiros, J.A.; Curvas de Neutralização: Cálculo e Determinação Experimental", 2º Encontro Nacional de Química Analítica, PUC/RJ (1983).
12. Emery, A.R.; *J. Chem. Ed.* (1965) **42**, 131.
13. Breneman, G.L.; *J. Chem. Ed.* (1974) **51**, 812.
14. Vannier, G.; Gersberg, I.W.; Horta, A.M.T.C.; "Uso de Computador no Estudo das Condições de Titulação de Ácidos Monopróticos e Dipróticos", 2º Encontro Nacional de Química Analítica, PUC/RJ, 30 (1983).
15. Christopherson, H.L.; *J. Chem. Ed.* (1963) **40**, 63.
16. Buttler, J.N.; *J. Chem. Ed.* (1963) **40**, 65
17. Silva, M.C.; *Química Nova* (1990) **13**, 163
18. Swaay, M.van; Lolley, R.F.; *J. Chem. Ed.* (1965) **42**, 381
19. Medeiros, J.A., Figueiredo, A.M.: "Sistema Simples para Titulação Fotométrica Contínua", *Ciênc. e Cult.* (1986) **38** (Supl.), 675
20. Carvalho, M.L.C.P.; Fortes, L.M.C.; Medeiros, J.A.; "Titulador Contínuo para Volumetria de Neutralização, de Precipitação e Redox", *Ciênc. e Cult.* (1987) **39** (Supl), 573
21. Cunha, R.P.; Silva, V.F.; Medeiros, J.A.; "Construção e Caracterização de Eletrodos Redox de Tungstênio Combinados", *Ciênc. e Cult.* (1987) **39** (Supl.), 572