

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA

Este exemplar corresponde a redação final da tese defendida por Jarbas José Rodrigues Rohwedder e aprovado pela comissão julgadora.

Campinas, 19 de fevereiro de 1990

Oswaldo E. S. Godinho

Prof. Dr. Oswaldo E. S. Godinho

DESENVOLVIMENTO DE UM MÉTODO
ARGENTIMÉTRICO PARA A
DETERMINAÇÃO DE CHUMBO (II)
Tese de Mestrado
JARBAS JOSÉ RODRIGUES ROHWEDDER

Orientador: Prof. Dr. Oswaldo E. S. Godinho

Campinas

-1990-

Dedico:

Aos meus pais,

Zilda e Armindo

À minha esposa,

Sônia

pelo carinho

e compreensão

Aos amigos,

Tuca e Marco

pela amizade

durante todos

estes anos de estudos

Minha gratidão ao

Prof. Oswaldo E.S. Godinho

pela orientação dedicada

e principalmente pela amizade

que muito contribuiu para a minha

carreira profissional.

AGRADECIMENTOS

Aos Profs. Wilson e Célio pela amizade, confiança e pela colaboração no meu desenvolvimento científico.

Ao prof. Boaventura pela amizade e incentivo.

Ao Prof. Tubino pelo início de meu trabalho no Instituto de Química.

Aos Profs. Aleixo e Graciliano, pela colaboração prestada no decorrer do trabalho.

Aos amigos do laboratório: Ivo, Márcia, Pin, Jorge, Bill, Zilda, Zezé, Renato, Luca, Sônia, Susi, Ivan (em memória), Roldão, Nilson, Zé da Silva, Conceição, Torres Afonso, Zé Locatelli, Roberto, Helena, Valdinete, Dena Paulão, Cardozinho, Volnei, Gentil.

Ao Ivo, Célio, Sônia e Marco, pela dedicada revisão do texto.

Ao Tuca e Márcia, pelo auxílio na datilografia.

Ao Laurindo pela atenção e dedicação na reprodução deste trabalho.

A todos os amigos do Instituto de Química.

Aos amigos Agenor e Mônica, Affonso e Susi, Renato e Sônia, Gusmão e Magali, Guto e Gica, Xistão e Vera, pela fiel amizade de muitos anos.

A Unicamp pela bolsa concedida.

RESUMO

DESENVOLVIMENTO DE UM MÉTODO ARGENTIMÉTRICO PARA A DETERMINAÇÃO DE CHUMBO (II)

autor: Jarbas José Rodrigues Rohwedder

Orientador: Prof. Dr. Oswaldo E. S. Godinho

Desenvolveu-se um método volumétrico para a determinação de chumbo (II) baseado na reação entre este íon e íons prata (I) em meio alcalino.

Empregou-se a titulação potenciométrica utilizando-se um eletrodo de prata como eletrodo indicador.

Inicialmente a solução de chumbo (II) é tratada com excesso de hidróxido de sódio formando o íon plumbito, e a solução resultante é então titulada com solução de nitrato de prata, formando um precipitado amarelo de Ag_2PbO_2 .

As titulações apresentaram erros sistemáticos positivos de 1,0%. Entretanto, quando as titulações foram realizadas na presença de íons cloreto (0,01 a 0,05 M) este erro foi reduzido.

Estudos mostram que íons NH_4^+ , Fe(III) e Sn(IV) são interferentes, enquanto íons SO_4^{2-} , Cl^- , CO_3^{2-} , Cu(II) e Zn(II) não apresentaram efeito significativo na titulação.

Comparou-se o método desenvolvido com outro método volumétrico baseado na titulação de chumbo (II) com edta. O método foi também aplicado a uma liga contendo cerca de 60% de Pb e 40% de Sn os resultados foram comparados com aquele obtido por um método gravimétrico onde chumbo é determinado na forma de sulfato.

ABSTRACT

DEVELOPMENT OF A METHOD ARGENTIMETRY
FOR DETERMINATION THE LEAD (II)

author: Jarbas José Rodrigues Rohwedder

supervisor: Prof. Dr. Oswaldo E. S. Godinho

A volumetric method for determination of lead (II) based in the reaction between silver (I) and lead (II) ions in alkaline media was developed.

The lead (II) solution is treated with 0,5 M sodium hydroxide solution or alternative up to the complete dissolution of lead (II) hydroxide and the resulting solution was titrated with silver nitrate. The titration is based in the reaction between silver (I) and plumbite ions with formation of a yellow precipitate of Ag_2PbO_2 .

A positive systematic error of 1,0% for the lead concentration has been found but the addition of chloride ions in the titrate can gretly reduced this problem.

The study of the effect of some foreing ions showm that NH_4^+ , Fe(III) and Sn(III) ions interfere while SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , Cl^- , Cu(II) and Zn(II) ions do not affect the results of titration.

The method was compared with the accepted volumetric method, based on the titration with edta. The results of application of the method to the determination of lead (II) in solder alloy were compared with those obtained from the gravimetric method, the lead (II) being precipitated as sulphate.

ÍNDICE

pag.

| | |
|---|----|
| I - INTRODUÇÃO..... | 1 |
| I.1-Óxido de chumbo e prata | 2 |
| I.2-Óxido de chumbo..... | 4 |
| I.3-O ion plumbito..... | 6 |
| I.4-Complexo com nitrato..... | 8 |
| II- CHUMBO..... | 9 |
| II.1-Histórico..... | 9 |
| II.2-Determinação de chumbo..... | 10 |
| III-VOLUMETRIA DE PRECIPITAÇÃO..... | 16 |
| IV- DESCRIÇÃO DA PARTE EXPERIMENTAL..... | 19 |
| IV.1-Aparelhagem..... | 19 |
| IV.2-Reagentes..... | 19 |
| IV.3-Preparação e padronização das soluções..... | 20 |
| IV.3.1-Solução padrão de AgNO_3 | 20 |
| IV.3.2-Solução padrão de edta..... | 20 |
| IV.3.3-Solução padrão de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ | 20 |
| IV.3.4-Solução padrão de NaOH | 21 |
| IV.3.4-Solução para estudo de interferentes..... | 22 |
| IV.4-Titulação de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ com AgNO_3 em meio alcalino.. | 22 |
| IV.4.1-Titulação potenciométrica automática..... | 22 |
| IV.4.2-Titulação potenciométrica..... | 23 |
| IV.5-Análise de uma liga de chumbo e estanho..... | 23 |
| IV.5.1-Pelo método argentimétrico..... | 23 |
| IV.5.2-Pelo método gravimétrico..... | 24 |

| | |
|--|----|
| IV.6-Construção de um eletrodo de prata..... | 25 |
| V - RESULTADOS E DISCUSSÕES..... | 26 |
| V.1-Padronização das soluções..... | 27 |
| V.2-Preparação do titulador..... | 29 |
| V.3-Estequiometria da reação..... | 30 |
| V.4-Titulação potenciométrica..... | 32 |
| V.5-Determinação do ponto final..... | 44 |
| V.6-Faixa de concentração aplicável do método..... | 51 |
| V.7-Estudos de interferentes..... | 53 |
| V.8-Aplicação do método..... | 59 |
| VI- CONCLUSÃO..... | 60 |
| VII-BIBLIOGRAFIA..... | 64 |

I—INTRODUÇÃO

Muitas reações que envolvem a formação de um composto pouco solúvel a partir de íons em solução têm uma importância significativa na química, principalmente na química analítica. Precipitados, como esses compostos são normalmente conhecidos, são de extrema utilidade na separação e identificação de muitas substâncias.

Muitas são as análises onde se torna necessário uma separação prévia dos constituintes de uma amostra, não se excetuando casos onde são utilizados instrumentos mais sofisticados.

Tais separações podem ser feitas empregando-se as reações de precipitação. Por outro lado, através dessas mesmas reações, é possível identificar um número muito grande de substâncias sem a necessidade de equipamentos sofisticados.

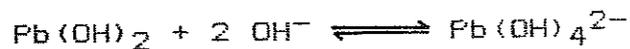
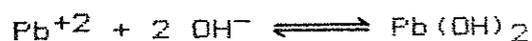
Outro aspecto importante é que vários métodos oficiais de análise ainda empregam reações de precipitação. Portanto, o estudo de novas reações de precipitação pode auxiliar os trabalhos que necessitam de uma separação, identificação ou até mesmo a quantificação de uma substância.

Neste sentido, esse trabalho tem como objetivo o estudo da reação de precipitação entre íons prata (I) e chumbo (II) em meio alcalino, verificando sua viabilidade como método argentimétrico para determinação de chumbo, através de titulação potenciométrica.

I. 1-ÓXIDO DE CHUMBO E PRATA

A reação de formação deste óxido foi redescoberta acidentalmente em uma aula de química analítica qualitativa e recentemente relatada por Godinho e Eberlin¹.

Tal fato ocorreu quando da tentativa de se separar os íons Pb^{+2} e Ag^{+} através de reação com excesso de base forte segundo as seguintes equações:



Assim, os íons prata precipitariam sob a forma de Ag_2O (um precipitado preto) e os íons chumbo ficariam na fase aquosa sob a forma de íons plumbito.

Porém, como descrevem os autores, o resultado não foi o esperado, havendo a formação de um precipitado amarelo, de um óxido de prata e chumbo.

Este composto foi mencionado primeiramente por Wöhler em 1837². No seu estudo, concluiu que o composto formado pela reação entre íon Ag^{+} e Pb^{+2} , em meio fortemente alcalino, continha 1 mol de óxido de prata e 2 moles de óxido de chumbo, o que corresponderia a fórmula $Ag_2Pb_2O_3$.

Fazendo um novo estudo desta reação, Aston³ verificou que a composição do precipitado variava conforme o método

empregado na sua preparação, podendo ser obtidos Ag_2PbO_2 , $\text{Ag}_2\text{Pb}_7\text{O}_{11}$, $\text{Ag}_4\text{Pb}_3\text{O}_5$ e Ag_4PbO_3 . Ele observou também que esses compostos variavam suas cores de amarela para verde e até mesmo preta. Outra observação feita por Aston é que esses compostos eram aparentemente fotossensíveis, pois escureciam sob a luz.

Bystron e Evers⁴, concluíram através de estudo de raio-X, que o único composto formado era Ag_2PbO_2 e que as demais espécies citadas por Aston eram misturas de Ag_2PbO_2 com PbO e Ag_2O . Outro óxido misto de prata e chumbo foi sintetizado pelos autores, quando PbO foi aquecido num cadinho de prata. A análise de raio-X mostrou que este composto possuía a fórmula $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$.

Dickens⁵ estudou os dois óxidos, Ag_2PbO_2 e $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$, e concluiu que no primeiro composto as ligações são predominantemente covalentes e no segundo são predominantes iônicas. As distâncias e os ângulos das ligações são descritos, como também os tipos de hibridações sofridas pelos átomos em cada composto.

Mais recentemente, Hirono e Yamada⁶ estudaram as propriedades fotocromática de óxidos complexos de prata, conseguindo sintetizar o $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$ através de um mecanismo de troca iônica, e concluíram que este composto não era fotossensível.

1.2-ÓXIDO DE CHUMBO

Como a primeira etapa na formação de Ag_2PbO_2 é a reação entre íons chumbo (II) e íons hidroxila, torna-se importante discutir alguns aspectos desta reação.

Quando se trata uma solução de íons chumbo (II) com uma base, há a formação de um precipitado branco, o qual é atribuído a fórmula $\text{Pb}(\text{OH})_2$. Porém, não existem evidências de que esta seja a fórmula correta, sendo que vários autores preferem tratar o composto como um óxido de chumbo hidratado, $\text{PbO}\cdot\text{H}_2\text{O}$. O termo óxido hidratado foi introduzido por Weiser⁷ para descrever os precipitados de metais e metais alcalinos em soluções básicas. Desta forma, a designação "hidróxidos" para tais precipitados foi abandonada por que suas composições não correspondem estequiometricamente aos hidróxidos metálicos⁸.

Clark e Tyler⁹ estudaram através de difração de raio-X, o óxido de chumbo preparado através das reações em meio aquoso de acetato de chumbo com hidróxido de amônio ou de sódio, concluindo que o produto formado possui fórmula $5\text{PbO}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Observaram também que o óxido de chumbo possui grande afinidade pelo dióxido de carbono atmosférico. Este último fato concorda com trabalho de Hentz Jr. e Tyree Jr.¹⁰ onde determinaram que a presença de CO_2 atmosférico junto a PbO pode formar compostos do tipo $\text{Pb}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$.

Muitas fórmulas vêm sendo atribuídas ao óxido de chumbo hidratado, tais como $5\text{PbO}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $8\text{PbO}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $3\text{PbO}\cdot \text{H}_2\text{O}$ e

$2\text{PbOH}_2\text{O}$. Essa pluralidade, segundo Narita e colaboradores¹¹, é devida justamente à grande afinidade desses compostos pelo CO_2 atmosférico, o que acaba modificando a quantidade de água de cristalização.

O óxido de chumbo quando preparado a partir de uma solução apresenta cor branca e é normalmente conhecido como óxido de chumbo branco. Além desse são ainda conhecidos os óxidos de chumbo amarelo (ortorrômbico) e o vermelho (tetragonal). Estas formas alotrópicas podem ser preparadas a partir do aquecimento de chumbo metálico na presença de ar¹² ou a partir de soluções aquosas¹³. Neste último caso foi observado que é possível se obter uma terceira forma, o óxido preto.

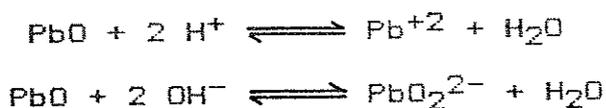
Entretanto, em um estudo mais detalhado, Applebey e Powell¹⁴ concluíram que existem apenas as formas alotrópicas amarela e vermelha do óxido de chumbo, sendo que a forma preta é devido a formação de um filme de chumbo metálico sobre a superfície desses óxidos. Este fato foi confirmado pelo estudo de raio-X de Clark e Rowan¹⁵, os quais concluíram que o óxido de chumbo preto é realmente formado devido a um fenômeno de superfície e não por uma mudança na rede cristalina. Entretanto, ao contrário de Applebey e Powell¹⁴, mostraram que apenas o óxido amarelo sofre tal fenômeno superficial.

Garrett e colaboradores¹⁶ estudaram a solubilidade dos óxidos de chumbo amarelo, vermelho e preto, preparados a partir do aquecimento do óxido de chumbo branco em soluções de hidróxido de sódio 5, 6 e 10 M, respectivamente. Concluíram que o óxido vermelho é menos solúvel que o amarelo e este último tem

uma solubilidade muito semelhante à do óxido preto. Isto pode confirmar o fato de ser o óxido de chumbo preto apenas o óxido amarelo com uma mudança na superfície, concordando com trabalhos anteriormente citados.

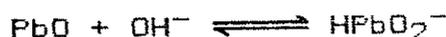
1.3-O ÍON PLUMBITO

O óxido de chumbo é um exemplo clássico de um óxido anfótero, reagindo portanto, com ácido e com base:



É comum afirmar que o tratamento do óxido de chumbo com excesso de base leva à formação do íon plumbito (PbO_2^{2-}), com a conseqüente dissolução do precipitado de PbO .

Estudos de solubilidade dos óxidos de chumbo mostram que a formação do plumbito não é tão evidente. Garrett e colaboradores¹⁶ verificaram que quando a concentração de hidróxido de sódio está na faixa de 0,001 a 1,0 M, não há formação de plumbito, sendo que a principal reação de dissolução do óxido de chumbo é:



formando assim, o íon biplumbito que tem uma estrutura similar à do ácido fórmico, $\text{H}-\underset{\text{O}}{\underset{||}{\text{Pb}}}-\text{OH}$.

Resultados semelhantes foram obtidos através de estudos polarográficos realizados por Lingane¹⁷ e por Oliver e Hummel¹⁸, que encontraram apenas o íon biplumbito para concentrações de hidróxido de sódio entre 0,01 a 1,1 M e 0,002 a 2,00 M, respectivamente.

Em concentrações de hidróxido de sódio menores que 0,5 M, Carrel e Olin¹⁹, através de medidas potenciométricas com eletrodo de amálgama de chumbo, também encontraram o íon biplumbito como única espécie formada pela reação de óxido de chumbo com íons hidroxila.

Todavia, Johnson e Kraus²⁰ verificaram, através de estudos por ultracentrifugação, que o produto principal desta reação é o plumbito, PbO_2^{-2} , quando a concentração de hidróxido de sódio se encontra na faixa de 0,25 a 0,95 M.

Estudos eletroforéticos realizados por Pokric e Frucar²¹ indicaram que o produto formado após a dissolução do óxido de chumbo com íons hidroxila apresenta carga -2 , o que sugere a formação do plumbito em solução de hidróxido de sódio com concentrações superiores a 0,1 M.

Como pode ser observado existem posições discordantes com relação à existência dos íons plumbito e ou biplumbito em soluções alcalinas. Entretanto, o produto formado pela reação de íons Pb (II) com excesso de NaOH é de fundamental importância para este trabalho, uma vez que ele determinará a estequiometria da reação com os íons prata.

I.4-COMPLEXOS COM NITRATO

Alguns pesquisadores descrevem que quando ions chumbo (II) são tratados com hidróxido de sódio na presença de nitrato, complexos do tipo hidróxido nitrato de chumbo são formados.

Pauley e Testerman²² descrevem a existência de compostos de tipo $Pb(NO_3)_2 \cdot Pb(OH)_2$ e $Pb(NO_3)_2 \cdot 5Pb(OH)_2$, para a faixa de pH de 5,0 a 7,0 e 7,0 a 12, respectivamente.

Por sua vez Narita e colaboradores²³ determinaram a existência de 4 tipos de complexos, $Pb(NO_3)_2 \cdot Pb(OH)_2$, $2Pb(NO_3)_2 \cdot 5Pb(OH)_2$, $Pb(NO_3)_2 \cdot 5Pb(OH)_2$ e $Pb(NO_3)_2 \cdot 3Pb(OH)_2$, para concentrações de NaOH 0,05 e 0,5 M. O tipo de complexo formado depende do pH e da temperatura da solução. Óxidos de chumbo amarelo e vermelho também foram encontrados.

A consideração de tais complexos em nosso trabalho se deve ao fato de se empregar tanto o nitrato de prata (I) como o nitrato de chumbo (II) nas titulações.

II-CHUMBO

II.1-HISTÓRICO

O chumbo é conhecido pelo homem há muito tempo, sendo que os primeiros sinais do seu uso datam de 3000 A.C.¹².

O chumbo é amplamente empregado na indústria devido ao seu peso específico elevado (11,37 g/ml), ponto de fusão baixo (327°C) e a resistência ao ácido sulfúrico. Atualmente o seu uso foi ampliado devido à sua impermeabilidade às radiações gama.

O chumbo é utilizado principalmente em baterias, cabos elétricos, peças sujeitas a ação de ácido sulfúrico, blindagem na indústria nuclear e em um número muito grande de ligas metálicas. Na indústria química destaca-se pelo seu uso na fabricação de chumbo-tetra-etila e pigmentos.

Os principais minérios de chumbo são a galena (PbS, 86% de Pb) e a cerussita (PbCO₃, 77% de Pb). Mais raros são a anglesita (PbSO₄, 68% de Pb), a bournomita (PbCuSbS₃, 42% de Pb) e a boulangierita (Pb₅Sb₄S₁₁, 55% de Pb)²⁴.

O chumbo, como muitos metais pesados, é tóxico, causa principalmente a destruição das células vermelhas do sangue, ataca o sistema nervoso, rins e é muito prejudicial aos fetos⁵⁸. Por tais fatos muita atenção tem sido dada atualmente na contaminação de alimentos e água potável por este metal.

II.2-DETERMINAÇÃO DE CHUMBO

O chumbo se apresenta nos estados de oxidação +2 e +4. Ao contrário dos outros membros da sua família (grupo IVA da tabela periódica), a espécie mais comum é Pb^{+2} .

O chumbo (II) reage com compostos inorgânicos e orgânicos, sendo que várias dessas reações são a base para muitos métodos de análises¹². Entretanto, outras reações vêm sendo descobertas e são empregadas no desenvolvimento de novas metodologias para análise do metal.

Uma das principais reações de chumbo (II) é com ions sulfato. Esta reação é muito utilizada na análise gravimétrica deste metal, o qual é determinado através de sua pesagem na forma de sulfato. Este método apresenta bons resultados quando a concentração de ácido sulfúrico é bem controlada, sofrendo a interferência de tungstênio, nióbio, tálio e principalmente bário¹².

O sulfato de chumbo também pode ser precipitado a partir de uma solução homogênea. Desta forma, Elving e Zook²⁵ empregaram dimetil-sulfato como espécie geradora de ions sulfato em solução metanólica. Por outro lado, Rao e colaboradores²⁶ obtiveram o precipitado a partir de uma solução homogênea, onde o sulfato de amônio era misturado com o complexo de chumbo (II)-edta. Neste caso, a oxidação de edta com peróxido de hidrogênio libera lentamente os ions Pb^{+2} , possibilitando a obtenção de cristais suficientemente grandes, facilmente filtráveis.

A reação de chumbo (II) com sulfato pode também ser utilizada em análises através de titulações potenciométricas²⁷ e amperométricas²⁸.

A reação de chumbo (II) com cromato tem uma importância significativa na análise deste metal. O cromato é mais insolúvel que o sulfato de chumbo e, portanto, é um precipitante melhor para este íon.

Miller e Currie²⁹⁻³⁰ desenvolveram métodos para a determinação gravimétrica de chumbo em várias ligas usando cromato de chumbo como forma de pesagem.

Assim como para o sulfato, melhores resultados são obtidos quando o cromato de chumbo é precipitado a partir de uma solução homogênea. Hoffmann e Brandt³¹ sugeriram fazer este tipo de precipitação gerando os íons cromato a partir da oxidação de cromo (III) com bromato, o que possibilitou a formação de cristais grandes, de fácil filtração e lavagem.

A reação de chumbo (II) com cromato também pode ser utilizado em análises instrumentais. Kolthoff e Pan³² desenvolveram uma titulação amperométrica utilizando a reação com cromato. Pihlar e Kosta³³ reestudaram este método e verificaram que é possível titular chumbo na presença de bário, se o pH for controlado entre 2 e 3. Titulações coulométricas foram desenvolvidas por Kelsey e Safford³⁴, nas quais os íons CrO_4^{2-} foram gerados a partir de um eletrodo de $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{CrO}_4$.

A reação de chumbo (II) com iodato também forma um composto pouco solúvel que pode ser utilizado na análise gravimétrica do metal³⁵, mas sofre interferência de outros metais,

tais como Ag, Hg(II), Bi e Fe(III). A utilização desta reação em titulações amperométricas foi descrito por Kolthoff e Pan³⁶.

Kallmann³⁷ sugeriu o uso da reação de cloreto com chumbo (II) em álcool butílico para a determinação gravimétrica de chumbo, observando interferências de sódio, potássio, bário, estrôncio e prata.

Reações de chumbo (II) com fluoreto também foram sugeridas para a determinação quantitativa do metal. Kumar e colaboradores³⁸ utilizaram esta reação na titulação de precipitação do metal, onde se determinou o ponto final da titulação com auxílio de um novo indicador de adsorção, o 2-hidroxi-naftil-2'-metil-1-fenil(azobenzeno)-4'-ácido sulfônico. Por outro lado, para quantificar o chumbo (II) Farkas e Uri³⁹ utilizaram $PbClF$, um composto pouco solúvel em água formado inicialmente pela reação de chumbo (II) com cloreto e posteriormente pela reação de $PbCl^-$ com fluoreto. O método baseia-se na titulação potenciométrica da mistura de chumbo (II) e cloreto com fluoreto, acompanhado através de eletrodo de platina. No ponto final da titulação ocorre uma rápida variação de potencial devido ao fato do excesso de fluoreto reagir com Fe^{3+} , adicionado previamente, formando o complexo de $[FeF_6]^{3-}$.

Reações com sulfeto também foram empregadas na determinação de chumbo (II). Weisz e Schlipf⁴⁰ desenvolveram uma titulação catalítica onde microquantidades de íons chumbo (II) são tituladas com solução padrão de sulfeto de sódio, cujo excesso catalisa a reação em solução de iodo e azida a qual perde a

cor indicando o ponto final da titulação.

Outro método para determinação de microquantidades de chumbo (II) foi descrito por Al-Abachi e colaboradores⁴¹, ele consiste em precipitar chumbo (II) com hexatiocianatocromato (III), sendo que após vários tratamentos o complexo é oxidado através da reação com iodo. O iodeto formado é oxidado novamente a iodo e titulado com solução padrão de tiosulfato de sódio. A sensibilidade do método está baseada no fato de que um átomo de chumbo origina, finalmente, 152 átomos de iodo, permitindo sua aplicação a soluções de concentração muito baixa do metal.

Chumbo (II) também reage com vários compostos orgânicos e muitas dessas reações são aplicadas para a sua quantificação. Cimerman e Ariel⁴² descreveram um método baseado na reação de chumbo (II) com tionalida, formando um complexo pouco solúvel em água, que é filtrado lavado e dissolvido com uma mistura de ácido acético e sulfúrico; a tionalida é então oxidada a ditionalida com solução padrão de iodo, cujo excesso é titulado com solução de tiosulfato de sódio, o método é aplicável à microquantidades de chumbo.

Compostos como etil tioxantato⁴³, 1-5-bis (benzimidina) tiocarbohidrazona⁴⁴, sulfeto de hidrazina⁴⁵, etoxitiosemicarbazida⁴⁶ e ácido trietilenotetraanimohexacético⁴⁷ vêm sendo usados com sucesso por vários pesquisadores em titulações amperométricas para determinações de chumbo (II).

Métodos eletrogravimétricos também foram estudados para a determinação quantitativa de chumbo (II). Neste método a maioria dos metais são depositados no cátodo, enquanto chumbo é

frequentemente depositado no ânodo sob a forma de dióxido de chumbo (IV)⁴⁸⁻⁵⁰. Entretanto, Alfonsi⁵¹ desenvolveu um método onde chumbo (II) é depositado no cátodo sob a forma metálica fazendo-se o controle de potencial, isto possibilitou sua determinação na presença de cobre, estanho e antimônio em amostras de bronze e latão.

Outro método eletroanalítico utilizado nas análises de chumbo (II) é a potenciometria, que vem sendo a cada dia mais empregada devido ao desenvolvimento de novos eletrodos seletivos à ions (ESI). Muitos eletrodos para a determinação de chumbo (II) foram desenvolvidos⁵²⁻⁵⁵, sendo que o mais tradicional é baseado em uma membrana sólida de Ag_2S-PbS ⁵⁴. Este ESI, apresenta boa sensibilidade, limites de detecção de 10^{-6} moles/l, mas tem baixa seletividade em relação aos metais $Cu(II)$, $Cd(II)$, $Hg(II)$, $Fe(II)$ e ao ion cloreto⁵⁴. Mesmo assim alguns pesquisadores têm empregado esse eletrodo em titulações de chumbo (II) com sulfeto⁵⁶ e com molibdato⁵⁷. Um eletrodo com melhor seletividade foi construído por Novikov e Shpigun⁵⁴, empregando uma membrana de dibenzo-18-crown-6 e 3,17-diazodibenzo-18-crown-6. Este ESI possui um limite de detecção de 10^{-6} moles/l e boa seletividade em relação aos ions $Cu(II)$, $Cd(II)$, $Zn(II)$, $Ni(II)$, $Mn(II)$, $Co(II)$, $Ca(II)$, $Sr(II)$ e $Ag(I)$, o que o destaca em relação aos demais.

Uma reação amplamente usada na determinação de chumbo (II) é a complexação com edta. Dos vários métodos possíveis de se utilizar esta reação, é sem duvida a volumetria onde ela é mais empregada. Schwarzenbach em 1952 foi quem primeiro sugeriu o uso de edta para a titulação de chumbo (II). Pinkston e

Kenner⁵⁹ empregaram negro de eriocromo-T como indicador na titulação de chumbo (II) com edta, sendo que o pH da solução foi ajustado para 9,5, com tampão amônia-cloreto de amônio, e adicionado ácido tartárico para evitar a precipitação do PbO. Observaram que a mudança da cor do indicador era muito gradual à temperatura ambiente, tornando-se rápida à 70-80°C. O método sofre a interferência de Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Hg(II) e Pt(II), cujas interferências podem ser eliminadas pela adição de cianeto de potássio.

Mais recentemente Calatayud e colaboradores⁶⁰⁻⁶¹ vêm empregando novos indicadores e misturas de indicadores para realizarem titulações visuais de chumbo (II) com edta. Segundo os autores, quando indicadores tradicionais são utilizados a exatidão e a precisão destes métodos são comprometidas devido a dificuldade de se visualizar o ponto final da titulação. Neste sentido a utilização de indicadores que não mudam de cor durante toda a titulação, denominados indicadores-contraste⁶⁰, junto com os indicadores tradicionais, possibilita uma viragem rápida e entre cores distintas. A mistura de vermelho de metila com negro de eriocromo-T forneceu melhores resultados⁶⁰ em relação às titulações onde o último indicador é empregado sozinho. Arsenazo III⁶¹ e Par (piridil-azoresorcinol)⁶² vêm sendo também estudados para o emprego como indicadores individuais nas titulações de chumbo (II) com edta.

Além do edta, um número muito grande de agentes complexantes são conhecidos. Reilley e colaboradores⁶³ relacionaram 9 diferentes agentes complexantes para vários metais entre

eles o chumbo (II). Este último pode ser titulado com edta utilizando três indicadores diferentes, o negro de eriocromo-T, em pH 10, o PAN (1-2 piridilazo-2 naftol) em pH 4,6 e o com alaranjado de xilenol em pH de 5 a 6.

Como o chumbo possui características eletroquímicas favoráveis, determinações polarográficas têm sido frequentemente empregadas possibilitando a quantificação do metal a níveis de ppb, para tanto muitos eletrólitos suportes têm sido propostos e muitas técnicas polarográficas empregadas⁶⁴. Gründler⁶⁵ titulou chumbo com edta automaticamente utilizando a técnica de voltametria de redissolução anódica para a determinação de milimoles do metal, com excelentes resultados. Titulações amperométricas também foram realizadas utilizando esta reação⁵⁸.

Além dos métodos volumétricos, gravimétricos e eletroquímicos discutidos, existem outros como colorimétricos e espectrofotométricos ⁶⁶⁻⁶⁸ para a determinação de chumbo (II), os quais não serão apresentados, pois fogem aos interesse deste trabalho.

III-VOLUMETRIA DE PRECIPITAÇÃO

A primeira técnica a utilizar as reações de precipitação para quantificar uma substância foi a gravimetria. Entretanto, o número de operações físico-químicas efetuadas nesta técnica, tais como precipitação, filtração, secagem e pesagem são geralmente grandes, o que contribui para aumentar os erros e o

tempo de análise. Estes fatos, associados a grande demanda de análises nos dias atuais, levam a utilização de técnicas de análises mais rápidas. A volumetria é uma técnica mais eficiente que a gravimetria uma vez que medidas de volume são mais rápidas e simples de serem efetuadas do que as operações de filtração, secagem e pesagem de um precipitado⁸.

Alguns requisitos são necessários à uma reação química para que ela possa ser usada em volumetria. O titulante deve se combinar rapidamente com a amostra; a reação deve ser completa, dentro dos limites do erro experimental; não devem ocorrer reações paralelas simultâneas e deve se dispor de uma maneira para determinar quando toda amostra foi consumida (ponto final da titulação)^{8,70}.

A determinação do ponto final das titulações de precipitação pode ser feita visualmente com o emprego de indicadores de adsorção ou instrumentalmente através da potenciometria, amperometria, condutometria, etc. A potenciometria é a técnica mais utilizada para fazer o acompanhamento de uma titulação, auxiliando na determinação do seu ponto final. Antigamente, a maior limitação da potenciometria era devida a disponibilidade de eletrodos. Porém com o desenvolvimento de eletrodos seletivo à ion (ESI) muitas reações podem ser agora empregadas.

Nas titulações potenciométricas de precipitação, assim como nas demais, são obtidas curvas de potencial versus o volume de titulante. Vários métodos são utilizados para a determinação do ponto final dessas titulações. Os mais simples incluem os métodos gráficos⁶⁹, nos quais o ponto final da titulação é de-

terminado na própria curva e os métodos derivativos nos quais o ponto final é obtido através da derivação da curva de titulação (1 e 2 derivada)⁷⁰. Método de linearização das curvas de titulação para a determinação do ponto final, foram primeiramente sugeridos por Gran⁷¹⁻⁷². McCallum e Midgley⁷³ utilizaram este método, com equações mais exatas, em titulação de precipitação.

Por outro lado, Ren e Ren-Kurc⁷⁴ sugeriram um método não-linear para a determinação do ponto final. Segundo os autores o método é aplicável principalmente às titulações cujas curvas apresentam distorções. O método consiste em gerar matematicamente uma curva que se assemelha a curva de titulação experimental, o que possibilita estimar com extrema exatidão o ponto zero da segunda derivada⁷⁵.

Assim como para os métodos gravimétricos as titulações de precipitação sofrem os mesmo tipos de contaminação, como a coprecipitação, adsorção e posprecipitação. O tipo de contaminação sofrida nas titulações está diretamente ligada ao tipo de precipitado formado, não podendo, porém, ser controlada como no caso da gravimetria, devido aos precipitados serem formados e mantidos no mesmo meio durante toda a titulação.

IV-DESCRIÇÃO DA PARTE EXPERIMENTAL

IV. 1-APARELHAGEM

Titulador automático Metrohm Herisau mod. E-536.
Bureta automática Metrohm Herisau mod. E-535.
Agitador magnético Metrohm Herisau mod. E-549.
Eletrodo de prata (construído no laboratório)
Eletrodo de calomelano sat. Metrohm Herisau mod. EA-404
Eletrodo de calomelano sat. dupla junção Ingold
Eletrodo seletivo de íons Ag_2S Orion mod. 9416
Propulsor de seringa Sarge Instruments mod. 351
Registrador potenciométrico ECB mod. RE-101
Banho termostático Colora

IV. 2-REAGENTES

Todos os reagentes utilizados são de grau analítico.

| | |
|-------------------------------|---------------|
| Nitrato de chumbo (II) | Chimie Test |
| Nitrato de prata (I) | Vetec |
| edta(sal dissódico) | Merck |
| Cloreto de sódio | Grupo Química |
| Negro de eriocromo-T | Merck |
| Sulfato de sódio | Merck |
| Carbonato de sódio | Merck |
| Hidróxido de sódio | Reagem |
| Hidróxido de amônio | Merck |
| Dicromato de potássio | Ecibra |
| Bromato de potássio | Fisher |
| Acido nítrico | Merck |
| Nitrato de ferro (III) | Merck |
| Nitrato de cobre (II) | Quimis |
| Brometo de potássio | Fisher |
| Acido acético | Merck |
| Acetato de sódio | Carlo Erba |
| Nitrato de zinco (II) | Reagent |
| Estanho metálico | Reagent |
| Tartarato de sódio e potássio | Fisher |
| Acido tartárico | Fisher |
| Cloreto de amônio | Ecibra |
| Acido sulfúrico | Merck |
| Biftalato de potássio | Merck |
| Nitrato de crômio (III) | Merck |
| Vermelho de metila | Merck |

IV.3-PREPARAÇÃO E PADRONIZAÇÃO DAS SOLUÇÕES

IV.3.1-SOLUÇÃO PADRÃO DE AgNO_3

A solução padrão de AgNO_3 0,1 M foi preparada pela dissolução do sal em água destilada e estocada em frasco ambar para evitar redução pela luz. Esta solução foi padronizada potenciométricamente com NaCl seco em estufa por 2 horas a 120°C , utilizando para tanto um eletrodo indicador de prata e um eletrodo de referência de calomelano saturado. Utilizou-se de uma ponte salina de NaNO_3 saturado para fazer o contato elétrico entre o eletrodo de referência e a solução titulada⁷⁶.

IV.3.2-SOLUÇÃO PADRÃO DE edta

A solução padrão de edta 0,1 M foi preparada a partir da dissolução do seu sal dissódico em água destilada após secagem em estufa a temperatura entre 70 e 80°C por 2 horas

IV.3.3-SOLUÇÃO PADRÃO DE $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$

As soluções padrões de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 0,1 M e 0,05 M foram preparadas pela dissolução deste sal em água destilada. Estas duas soluções foram padronizadas volumetricamente com solução padrão de edta 0,1 M utilizando como indicador negro de eriocromo-T. As titulações foram realizadas em pH 10 utilizando tampão

amônia-cloreto de amônio e tartarato de sódio e potássio para prevenir a precipitação do óxido de chumbo⁷⁷.

Titulações com o mesmo procedimento mas usando uma mistura de negro de eriocromo-T e vermelho de metila como indicadores também foram realizadas⁶⁰.

O nitrato de chumbo (II) também foi padronizado por gravimetria utilizando o método a partir de uma solução homogênea³¹, onde o íon cromato foi gerado pela oxidação de cromo (III) com bromato em meio tamponado com acetato-ácido acético.

IV.3.4-SOLUÇÃO PADRÃO DE NaOH

A solução padrão de NaOH 4,0 M foi preparada a partir de uma solução estoque de NaOH 50%. Esta última foi preparada e deixada repousar por 1 dia para precipitação dos carbonatos insolúveis. Após este período, a solução foi filtrada sob vácuo em funil de vidro sinterizado. Uma alíquota do filtrado foi tomada e diluída com água destilada previamente fervida. A solução foi estocada em frasco de polietileno provido de sifão e tubo com cal sodada para evitar a contaminação pelo CO₂ atmosférico⁷⁸.

A padronização foi realizada diluindo primeiramente esta solução a 0,4 M e então titulou-se volumetricamente com biftalato de sódio, seco em estufa a 120°C por 2 horas, usando para tanto fenolftaleína como indicador. Tomou-se cuidado durante as titulações de não deixar ocorrer contaminação da solução de

NaOH pelo CO_2 atmosférico acoplando um tubo com cal sodada na bureta.

Soluções de NaOH 2,0 e 4,0 M também foram preparadas pela simples diluição de NaOH em água destilada.

IV.3.5-SOLUÇÕES PARA ESTUDO DE INTERFERENTES

Soluções de NaCl, Na_2SO_4 , Na_2CO_3 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ e $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 1,0 M foram preparadas pela diluição direta de seus sais em água destilada. Óxido de estanho foi preparado pela dissolução de estanho metálico em HNO_3 concentrado. Solução de hidróxido de amônio 0,5 M foi preparada a partir de amônia concentrada e padronizada volumetricamente com solução padrão de ácido clorídrico, usando como indicador vermelho de metila.

IV.4-TITULAÇÃO DE $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ COM AgNO_3 EM MEIO ALCALINO

IV.4.1-TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA AUTOMÁTICA

Em 5,00 ml de uma solução padrão de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 0,1 M foi adicionado hidróxido de sódio 4,0 M até a dissolução do precipitado branco de óxido de chumbo. Essa mistura foi então titulada potenciometricamente com solução padrão de AgNO_3 0,1 M, através de uma bureta automática, utilizando-se um eletrodo indicador de prata, construído no laboratório. Um eletrodo de referência de calomelano saturado foi acoplado a uma ponte salina de

NaNO_3 saturado para fazer o contato elétrico com a solução titulada. As curvas de titulação foram registradas simultaneamente.

IV.4.2-TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA

Em 20,00 ml de uma solução padrão de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 0,1 M foi adicionado hidróxido de sódio 4,0 M até a dissolução do precipitado branco de óxido de chumbo. Essa mistura foi então titulada potenciometricamente com uma solução padrão AgNO_3 0,1 M. Além dos eletrodos anteriormente citados, também foi utilizado um eletrodo seletivo à ion com membrana sólida de Ag_2S , e um eletrodo de dupla junção de calomelano saturado, contendo NaNO_3 saturados na junção externa.

Seguindo o mesmo procedimento anterior, foram também realizadas titulações de soluções de $\text{Pb}(\text{II})$ contendo 0,025M de cloreto de sódio.

IV.5 ANÁLISE DE UMA LIGA DE CHUMBO E ESTANHO

IV.5.1-MÉTODO ARGENTIMÉTRICO

Pesou-se 2 g de uma liga de chumbo e estanho em balança analítica com precisão de $\pm 0,00001$ g. A liga foi dissolvida com 10 ml de uma solução de HNO_3 3:1 (v/v) a quente em um béquer de 250 ml. Após a dissolução do material, o ácido foi evaporado e a mistura resultante foi filtrada em papel quantitativo

e lavada com solução de HNO_3 1:100 (v/v) diretamente para balões volumétricos de 100 ml. Em 25,00 ml desta solução adicionou-se NaOH 4,00 M, até a dissolução do óxido de chumbo, e 1,0 ml de solução 1,0 M de NaCl . Esta mistura foi então titulada potenciométricamente com solução padrão de AgNO_3 0,1 M, utilizando os mesmos eletrodos descritos anteriormente.

IV.5.2-MÉTODO GRAVIMÉTRICO

Pesou-se 0,5 g de uma liga de chumbo e estanho em balança analítica com precisão de $\pm 0,00001$ g. A liga foi dissolvida em 10 ml de uma solução de HNO_3 3:1 (v/v) à quente em um béquer de 250 ml. Após a dissolução, a mistura foi filtrada em papel quantitativo, recolhendo-se a solução filtrada em béquer de 250 ml. Evaporou-se o filtrado, e adicionou-se de 3 a 4 ml de H_2SO_4 concentrado, o qual foi aquecido até o despreendimento de fumos brancos. Adicionou-se cuidadosamente 75 ml de água destilada e novamente aqueceu-se a solução por 1 hora. Após este período o precipitado de sulfato de chumbo formado foi filtrado em cadinho de placa porosa previamente tarado entre 500 e 600°C e lavado com solução de H_2SO_4 1:50 (v/v). O precipitado foi então seco entre 500 e 600°C até peso constante⁷⁹.

IV.6-CONSTRUÇÃO DE UM ELETRODO DE PRATA

O eletrodo de prata foi construído basicamente segundo o método desenvolvido por Raimundo Jr⁸⁰ para a construção

de um eletrodo de alumínio.

Um fio de 1,5 cm de comprimento e 1 mm de diâmetro de prata pura foi soldado a um fio de cobre. A outra extremidade do fio de cobre foi soldado a um plug banana fêmea. O conjunto foi então introduzido em uma pipeta de Pasteur, onde foi fixado com Araldite de secagem lenta. A figura 1 mostra o esquema do eletrodo.

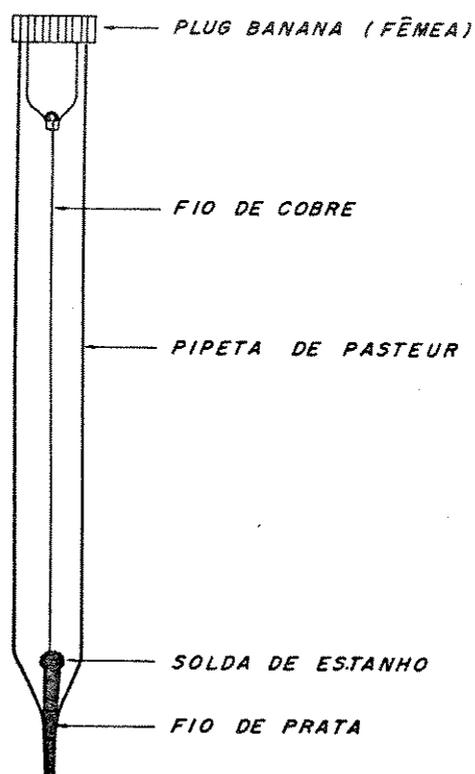


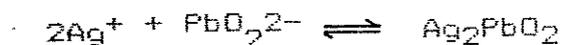
FIGURA-1 Esquema do eletrodo de prata construído no laboratório

V-RESULTADOS E DISCUSSÕES

A reação de formação de Ag_2PbO_2 pode ser dividida basicamente em duas etapas, na primeira, uma solução de NaOH é adicionada sobre uma solução de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ até a dissolução de PbO , segundo as equações abaixo:



Na segunda etapa, uma solução de AgNO_3 é adicionada sobre esta mistura formando um precipitado de cor amarela de estequiometria correspondente a fórmula Ag_2PbO_2 , como determinado por Bystrom e Evers⁴:



Foi observado que dependendo da concentração de nitrato de prata (I) pode ocorrer uma mudança na cor do composto formado de amarelo para verde. A cor amarela é observada quando a concentração de prata (I) é menor que a de chumbo(II), porém quando esta é maior, o precipitado torna-se verde, e vai ficando cada vez mais escuro à medida que a concentração de prata (I) aumenta.

Aston³ foi quem primeiro descreveu a alteração na cor do Ag_2PbO_2 . Ele verificou que quando este composto apresentava a cor amarela, a porcentagem de Ag_2O é coerente com a fórmula

Ag_2PbO_2 . Entretanto, porcentagem maior de Ag_2O foi encontrada para o composto que apresentava a cor verde.

Essa mudança na cor do composto foi então atribuída à adsorção de Ag_2O sobre a sua superfície. Esta conclusão pode ser confirmada pelos estudos de raio-x realizados por Bystrom e Evers⁴, que observaram uma forte contaminação de Ag_2O sobre Ag_2PbO_2 .

V. 1-PADRONIZAÇÃO DAS SOLUÇÕES

Para iniciar os estudos de precisão e exatidão das titulações de íons chumbo (II) com íons prata (I) em meio alcalino foram feitas padronizações das soluções de nitrato de chumbo (II) e prata (I) e da solução de hidróxido de sódio.

A padronização da solução de nitrato de prata foi realizada através da titulação potenciométrica, usando um eletrodo de prata como eletrodo indicador e cloreto de sódio como padrão primário, seco à 120°C . Esta padronização apresentou um desvio padrão relativo, para 6 medidas, menor que 0,2% sendo que o ponto de equivalência foi determinado pelo método da segunda derivada, através do procedimento analítico⁷⁰.

Para padronização da solução NaOH 4,0 M foi necessário diluir esta solução à 0,4 M, a qual foi então usada para titular biftalato de potássio seco à 120°C , usando como indicador fenolftaleína. Como a solução de NaOH foi preparada livre de CO_2 , durante toda a padronização tomou-se o cuidado de não deixar

a solução entrar em contato com o ambiente, usando para tanto um tubo contendo cal sodada acoplado à bureta.

As primeiras padronizações de nitrato de chumbo (II) foram feitas através de volumetria, onde utilizou-se uma solução padrão de edta como titulante e negro de eriocromo-T como indicador. O meio foi tamponado em pH 10, usando para tanto tampão amônia-cloreto de amônio e tartarato de sódio para evitar a precipitação do óxido de chumbo (II). O indicador empregado nesta titulação apresenta uma variação de cor entre violeta e azul, dificultando assim, a localização do ponto final. Este fato pode comprometer a exatidão na determinação. Por este motivo também realizou-se titulações onde uma mistura de negro de eriocromo-T e vermelho de metila foi usada como indicador⁶⁰. O vermelho de metila não sofre alteração na sua cor durante toda a titulação, sua função é de servir de fundo para o negro de eriocromo-T, facilitando a visualização da transição de cor deste indicador, que muda agora de amarelo para verde.

Ainda com a finalidade de confirmar a concentração da solução de nitrato de chumbo (II), também foi realizada uma determinação gravimétrica por precipitação a partir de uma solução homogênea, na qual o chumbo foi determinado na forma de cromato³¹. Os resultados das titulações bem como o da análise gravimétrica são mostrados na tabela 1. Os valores encontrados mostram que não há diferença significativa entre os resultados das análises volumétricas e gravimétricas. Desta forma para comparar os resultados obtidos pela reação de nitrato de chumbo (II) em meio alcalino com nitrato de prata (I) escolheu-se a titulação que

utiliza a mistura de indicadores porque ela permite uma visualização mais fácil do ponto final.

TABELA-1 Resultados para a padronização da solução de $Pb(NO_3)_2$ 0,05 M por volumetria e por gravimetria.

| Método de análise | Conc. $Pb(II)$ encontrada (M) | Desvio padrão (%) |
|-------------------|-------------------------------|-------------------|
| Volumetria* | 0,0501 | 0,4 |
| Volumetria** | 0,0499 | 0,2 |
| Gravimetria | 0,0498 | 0,3 |

n = 6 determinações indicadores: * negro de eriocromo-T, ** negro de eriocromo-T e vermelho de metila.

V.2-PREPARAÇÃO DO TITULADO

As primeiras titulações de nitrato de chumbo (II) com nitrato de prata (I) em meio alcalino foram realizadas, fazendo-se, inicialmente, a mistura de uma solução de chumbo com solução de NaOH. Para tanto, adicionava-se através de uma bureta, uma solução de NaOH 2,0 M sobre uma alíquota de uma solução padrão de $Pb(NO_3)_2$ 0,1 M, até o desaparecimento do PbO . Desta forma a concentração de NaOH ficou na faixa de 0,4 à 0,6 M. Porém para evitar uma diluição acentuada da solução de $Pb(NO_3)_2$ nesta preparação, passou-se a empregar uma solução padrão de NaOH 4,0 M. Observou-se então, para esta mistura, a formação de um precipitado amarelo. Observações semelhantes foram feitas quando tentou-se preparar estoques de soluções padrões de $Pb(NO_3)_2$ 0,1 e 0,05M em presença de NaOH. Neste caso porém, além da formação do precipi-

tado amarelo, ocorreu também a formação dos precipitados vermelho e preto.

Narita e colaboradores²³ também observaram a formação destes precipitados, quando estudavam os complexos de nitrato hidróxido de chumbo (II). Eles identificaram, através de estudos de raio-x, que estes precipitados eram constituídos dos óxidos de chumbo amarelo e vermelho.

Devido ao fato de não ser possível solubilizar estes óxidos após sua formação e sabendo que eles comprometeriam os resultados das titulações, foi necessário encontrar um procedimento para a preparação da solução de nitrato de chumbo (II) em meio alcalino que evitasse a sua formação. Determinou-se que a mistura de solução de nitrato de chumbo (II) à uma concentração inferior a 0,07 M com uma solução de NaOH 4,0 M não permite a formação dos óxidos, quando misturados sob agitação constante. Optou-se também por preparar esta mistura somente no momento da titulação, pois observou-se em alguns casos que a formação dos óxidos ocorriam após algumas horas de repouso.

V.3-ESTEQUIOMETRIA DA REAÇÃO

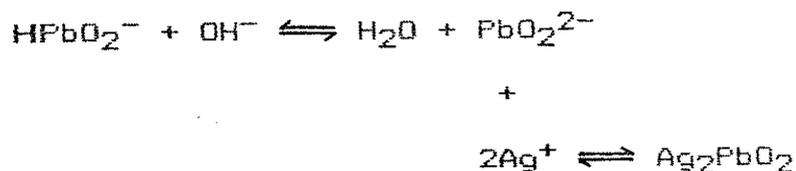
A estequiometria da reação de formação do óxido misto de chumbo e prata depende do produto formado pela reação entre ion chumbo e ion hidroxila. Alguns trabalhos, discutidos anteriormente, afirmam ser o biplumbito¹⁶⁻¹⁹ (HPbO_2^-) a espécie formada por esta reação. Neste caso, ao adicionar AgNO_3 sobre es-

ta mistura deveria ocorrer a formação de um composto onde a estequiometria seria de 1 mol de íons prata (I) para 1 mol de íons chumbo (II).

Entretanto, os primeiros resultados mostraram claramente que a estequiometria da reação é de 2 moles de prata (I) para 1 mol de chumbo (II) confirmando a fórmula de Ag_2PbO_2 ⁴. Este fato também demonstra a existência do íon plumbito (PbO_2^{2-}) em solução alcalina estando de acordo com observações anteriormente descritas²⁰⁻²¹. A partir desta conclusão pode-se apenas afirmar a existência do íon plumbito, porém não é possível estimar qual é a extensão de sua ocorrência nesta solução.

A divergência de opiniões sobre a existência ou não do íon plumbito pode estar relacionada com a extensão de sua formação em soluções alcalinas e com a sensibilidade dos métodos utilizados no estudo destas soluções. O fato do plumbito ocorrer em pequena concentração pode explicar porque alguns trabalhos não confirmam a sua existência.

Porém para a reação estudada no nosso trabalho a quantidade de plumbito presente é suficiente para alcançar o produto de solubilidade do Ag_2PbO_2 , isto faz com que o equilíbrio da equação abaixo esteja deslocado na direção de formação deste íon:



Com base no resultado da estequiometria da reação e de trabalhos da literatura²⁰⁻²¹, é evidente a formação do ion plumbito. Desta forma, será assumido neste trabalho, que o ion plumbito é a espécie formada na reação de chumbo (II) com solução de NaOH.

Além destes fatos, os complexos de hidróxidos nitratos de chumbo (II)²²⁻²³, citados na literatura, como espécies possíveis de serem formadas em meio alcalino, quando ion nitrato e ion chumbo (II) estão presentes, não apresentaram qualquer influência na estequiometria da reação. Por este motivo, não há qualquer inconveniente em se utilizar sais contendo nitrato nas titulações.

V.4-TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA

As primeiras titulações de plumbito com nitrato de prata(I) foram realizadas em um titulador automático com registro simultâneo da curva de titulação, utilizada para o estudo inicial desta reação. A figura 2 mostra uma curva de titulação típica obtida através deste procedimento.

A curva de titulação apresentou um comportamento pouco comum. Nota-se que, após o ponto de inflexão, ocorre um "retorno de potencial" o qual não é observado para as curvas de titulações potenciométricas. Observou-se também, que este retorno de potencial está associado à mudança de cor sofrida pelo precipitado discutida anteriormente.

Este retorno de potencial poderia ser causado pela alteração de resposta do eletrodo de prata no meio fortemente alcalino ou devido à fenômenos de adsorção de Ag^+ pelo precipitado.

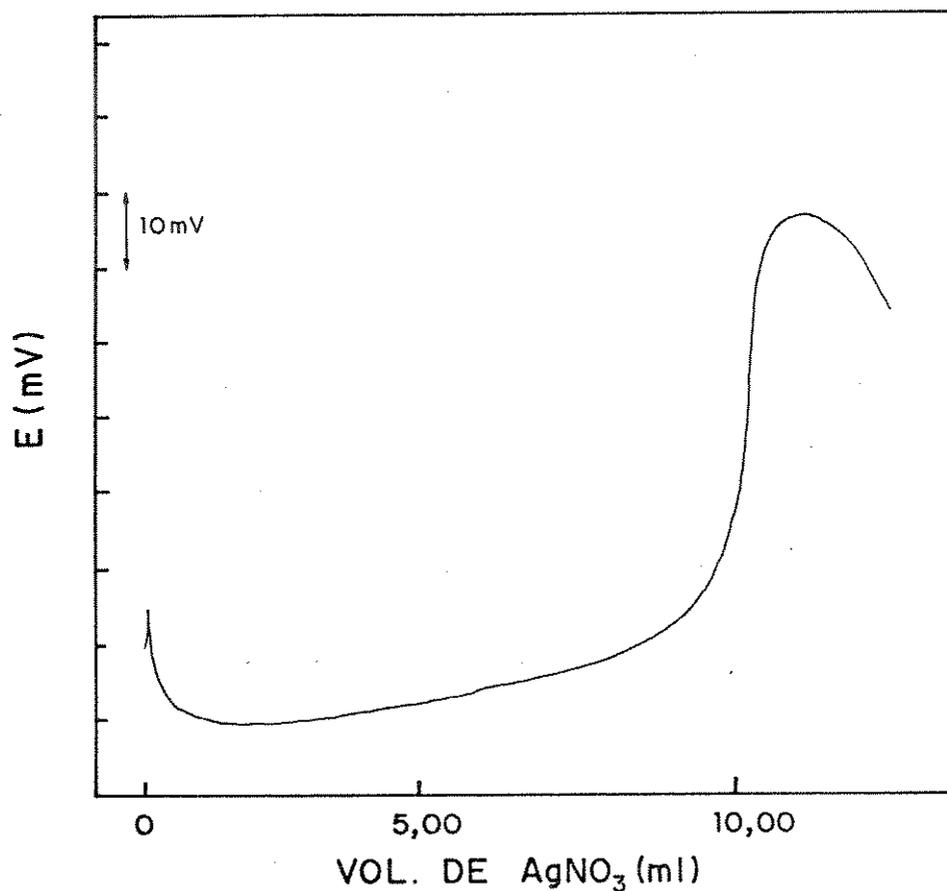
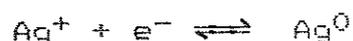


FIGURA-2 Curva de titulação potenciométrica automática de uma solução padrão de PbO_2^{2-} 0,05 M, em NaOH 0,6 M, com uma solução padrão de AgNO_3 0,1 M.

Realizou-se alguns testes, descritos a seguir, na tentativa de definir qual desses fenômenos estaria associado ao retorno do potencial.

a-Resposta do eletrodo

O eletrodo de prata usado como eletrodo indicador nas titulações, consiste apenas de um fio de prata, sendo portanto um eletrodo de primeira classe. A semi-reação para ele é escrita como⁸¹:



a equação de Nernst⁸¹, para a reação citada acima é:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Ag}^+} \quad (5.1)$$

onde:

E = Potencial real da meia-cela.

E^0 = Potencial padrão da semi-reação de prata = 0,7991 Volts.

R = constante dos gases = 8,314 V.C/K.mol.

T = Temperatura (K).

F = constante de Faraday = 96463 C/mol.

n = Número de elétrons envolvidos na reação.

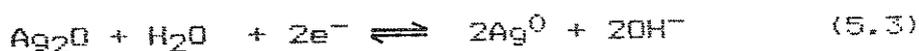
\ln = logaritmo natural = 2,303 \log_{10}

a_{Ag^+} = Atividade dos ions prata.

Substituindo os valores para temperatura de 25°C na equação 5.1 teremos:

$$E = 0,7991 + 0,0591 \log a_{\text{Ag}^+} \quad (5.2)$$

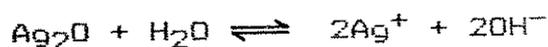
Quando as titulações de plumbito com prata são realizadas o eletrodo fica mergulhado em uma solução de NaOH aproximadamente 0,5 M. Pode ocorrer então a formação de um filme de Ag_2O sobre o eletrodo, o qual passaria agora a responder como um eletrodo de segunda classe. A semi-reação para ele torna-se então^{B1}:



Como a atividade do Ag^0 , Ag_2O e da H_2O é considerada 1, substituindo os valores na equação de Nernst e sabendo que E^0 para esta semi-reação é 0,342 volts^{B1}, teremos:

$$E = 0,342 - 0,0591/2 \log a_{\text{OH}^-}^2 \quad (5.4)$$

Sabendo que a equação de dissociação de Ag_2O em água pode ser escrita como,



então o produto de solubilidade em termos das atividades é:

$$K_{ps} = a_{\text{Ag}^+}^2 \cdot a_{\text{OH}^-}^2$$

substituindo o produto de solubilidade na equação 5.4 teremos:

$$E = 0,342 + 0,0591/2 \log a_{Ag^+}/\sqrt{K_{ps}} \quad (5.5)$$

Estas equações foram descritas com o propósito de demonstrar que ocorrendo a mudança de um eletrodo de prata de primeira classe para um de segunda classe, ocorre também a diminuição do potencial da cela galvânica devido a diminuição do potencial padrão de semi-reação para estes eletrodos, como pode ser visto nas equações 5.2 e 5.4, respectivamente.

Então, para que o retorno de potencial possa estar associado a mudança de resposta do eletrodo primeiro deve ocorrer a formação do filme de Ag_2O sobre o eletrodo e segundo, esta formação deve ocorrer somente após o ponto final da titulação.

Para determinar a formação do filme sobre o eletrodo fez-se a comparação deste com um eletrodo seletivo à ions prata. Este eletrodo consiste de uma membrana sólida de Ag_2S , o qual é mais insolúvel que o Ag_2O , seus produtos de solubilidades são respectivamente $1,6 \cdot 10^{-49}$ e $4,72 \cdot 10^{-8}$ 83. Com base nestes dados era de se esperar que não ocorresse a formação do filme de Ag_2O para este eletrodo. O seguinte teste foi realizado para tentar confirmar este fato; uma solução de plumbito foi preparada da mesma forma que aquelas usadas nas titulações, misturando nitrato de chumbo e hidróxido de sódio. A força iônica foi ajustada com nitrato de sódio 1 M. Mergulhou-se o ESI e um eletrodo de calomelano nesta mistura. Com auxílio de um bureta adicionou-se água de 0,5 em 0,5 ml anotando-se o potencial. O mesmo procedimento foi

realizado para o eletrodo de prata. As curvas obtidas são mostradas na figura 3, observa-se que para o eletrodo de prata ocorreu um aumento de 11mV desde o início da diluição até o final, enquanto para o eletrodo de sulfeto de prata ocorreu um pequeno decréscimo de potencial.

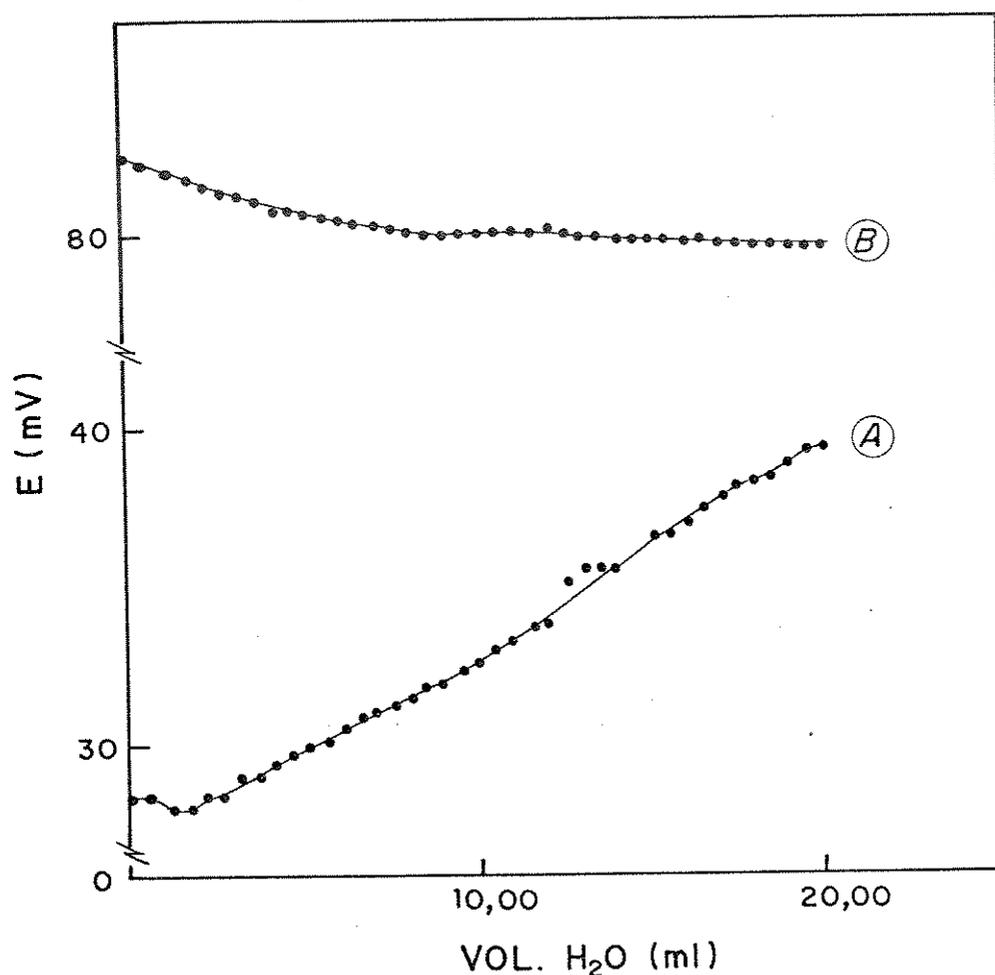


FIGURA-3 Curva de diluição de 20,00 ml de uma solução padrão de PbO_2^{2-} 0,05M, em NaOH 0,5 M, acompanhada por potenciometria, curva (A) eletrodo de prata, curva (B) eletrodo seletivo a íon prata (ESI).

O aumento de potencial observado para o eletrodo de prata devido a diluição de hidróxido de sódio, está de acordo com a equação 5.4 com respeito ao sentido da variação do sinal do potencial, confirmando que o eletrodo de prata possui um filme de Ag_2O . Já para o eletrodo de Ag_2S não ocorreu variação significativa de potencial, demonstrando portanto, que não ocorre a formação de Ag_2O sobre este eletrodo. Como é observado a formação do filme sobre o eletrodo de prata, ocorre desde o início da diluição, concluindo assim que não é a resposta do eletrodo a responsável pelo retorno de potencial.

Para confirmar este fato, foram realizadas também titulações de plumbito com nitrato de prata, usando o eletrodo de sulfeto de prata como eletrodo indicador. As curvas mostraram o mesmo retorno de potencial observado anteriormente, confirmando não ser a alteração da resposta do eletrodo a responsável por este efeito.

b-Adsorção do Ag_2O

A segunda hipótese abordada para tentar explicar o retorno do potencial está ligada à formação e adsorção de óxido de prata sobre o precipitado de Ag_2PbO_2 .

Como foi discutido anteriormente, o retorno de potencial está associado à mudança na cor do precipitado, a qual foi atribuída a adsorção de Ag_2O sobre a superfície do óxido misto de chumbo e prata⁴. A formação de Ag_2O sobre a superfície do precipitado causa uma diminuição na concentração de íons prata, o

que, de acordo com a equação 5.5, causa também uma diminuição do potencial. Entretanto para que ocorra um rápido retorno do potencial, como aqueles observados na titulações, deve haver uma rápida diminuição na concentração de íons prata. Este fato poderia ocorrer se logo após o ponto final da titulação ocorresse a formação de uma solução supersaturada de íons prata, a qual teria ultrapassado a concentração necessária para o alcançar produto de solubilidade do Ag_2O . Então a partir dessa solução poderia ocorrer uma rápida formação de Ag_2O sobre a superfície do Ag_2PbO_2 , causando assim uma rápida diminuição do potencial e, consequentemente, a mudança na cor do precipitado. Este mecanismo proposto não pôde ser confirmado, mas algumas titulações realizadas com objetivo puramente qualitativo, contribuíram para confirmar que o retorno de potencial está associado a mudança de cor do precipitado, podendo ser então relacionado com a adsorção de Ag_2O .

A figura 4 mostra curvas de titulação automáticas de plumbito com nitrato de prata. Através desta figura é possível notar que com o aumento da velocidade de adição de nitrato de prata o ponto da curva de titulação onde ocorre o retorno do potencial se afasta cada vez mais do ponto de inflexão. Observou-se também, que a mudança na cor do composto, Ag_2PbO_2 , sempre ocorre no mesmo ponto onde há o retorno de potencial. Estas observações confirmam que o retorno de potencial está associado com a formação do Ag_2O , que causa também a alteração na cor do Ag_2PbO_2 .

Quando realiza-se titulações onde a concentração de NaOH é insuficiente para dissolver todo o PbO , não ocorre o retorno de potencial e a cor do composto permanece amarela duran-

te toda a titulação. Aumentando a concentração de hidróxido de sódio começa a aparecer o retorno de potencial como também a mudança de cor do precipitado.

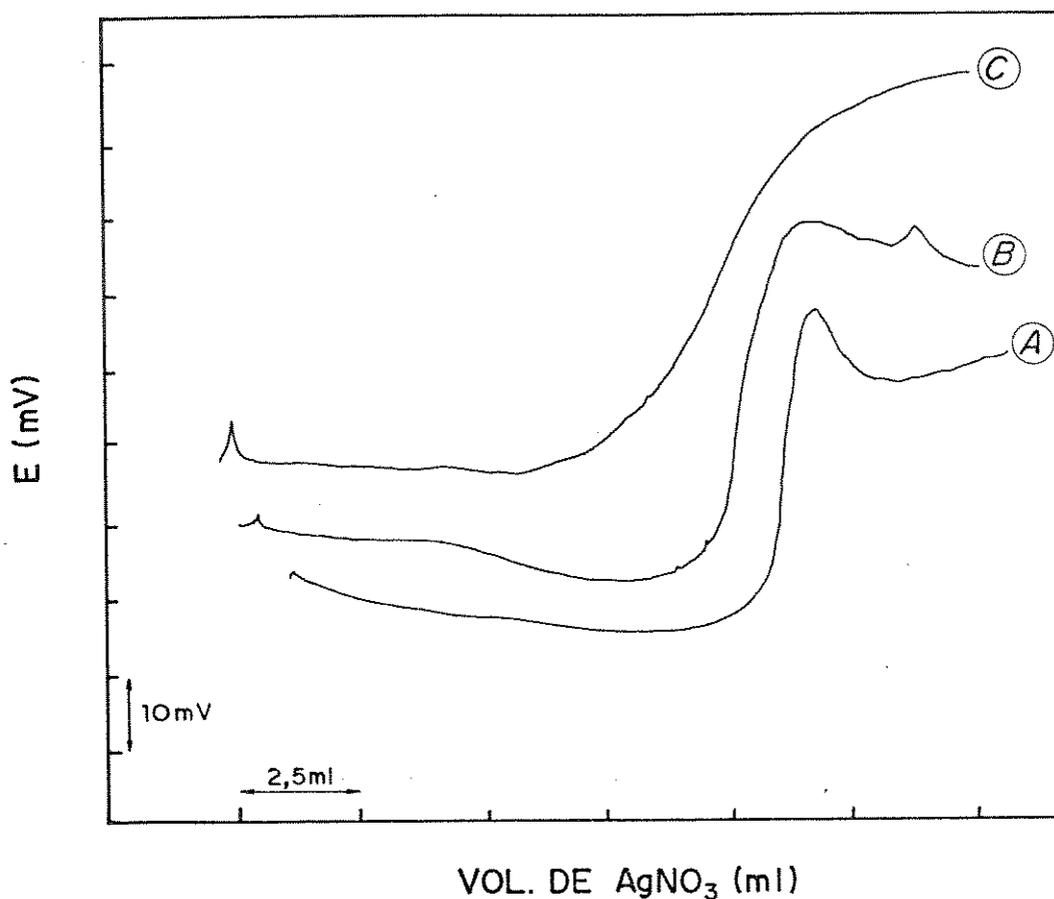


FIGURA-4 Curvas de titulações potenciométricas automáticas de uma solução padrão de PbO_2^{2-} 0,05 M, em NaOH 0,6 M, com solução padrão de $AgNO_3$ 0,1 M, variando a velocidade de adição do titulante. (A) 0,4 ml/min, (B) 1,0 ml/min, curva (C) 2,0 ml/min.

Pela curva A da figura 4, observa-se que o retorno de potencial ocorre logo após o ponto de equivalência. Se durante uma titulação, for interrompida a adição de titulante no ponto onde começa a ocorrer o retorno de potencial, e também, se for interrompida a agitação, o precipitado decanta rapidamente e a solução sobrenadante apresenta-se límpida. Como neste ponto já existe um excesso de AgNO_3 , esperaria-se que a solução sobrenadante apresentasse uma cor escura devido a formação de uma suspensão coloidal de Ag_2O . Reiniciando a titulação, e após a adição de mais alguns mililitros de AgNO_3 , novamente é interrompido a adição do titulante, observa-se agora que a solução sobrenadante apresenta uma cor escura devido a formação de Ag_2O na solução. Estes fatos podem comprovar que quando existe um pequeno excesso de AgNO_3 ocorre a adsorção de Ag_2O sobre o precipitado de Ag_2PbO_2 .

O nitrobenzeno melhora os resultados das titulações de precipitação, pois diminui a adsorção de íons pelo precipitado⁸². A titulação de plumbito com nitrato de prata (I) contendo 1 ml de nitrobenzeno não apresentou nem a mudança de cor do composto, nem o retorno de potencial. Dois fatores, entretanto, nos levaram a não utilizar o nitrobenzeno nas titulações: sua alta toxidez e porque o uso de cloreto de sódio, o qual será discutido futuramente, causa um efeito semelhante.

Todas essas observações discutidas comprovam a ocorrência da adsorção do óxido de prata sobre o precipitado de Ag_2PbO_2 , concordando com o trabalho de Byström e Evers⁴. Elas ainda demonstram que o retorno de potencial está de alguma manei-

ra associado a esta adsorção. Porém não foi possível estabelecer o mecanismo pelo qual este fenômeno ocorre.

A seguir realizaram-se também titulações potenciométricas manuais de plumbito com nitrato de prata, utilizando-se para tanto bureta de vidro convencional. Foram obtidas curvas semelhante às aquelas da figura 2. Entretanto para este caso nota-se que o retorno de potencial ocorre mais próximo ao ponto de inflexão da curva de titulação. A curva obtida é mostrada na figura 5.

Observou-se também que para as titulações manuais ocorre uma rápida diminuição do potencial, quando este é monitorado imediatamente após a introdução dos eletrodos no titulado. Com o passar do tempo esta diminuição torna-se mais lenta, chegando a estabilidade após 20 a 30 minutos. Na realidade o decréscimo de potencial comporta-se exponencialmente.

Esta diminuição de potencial foi atribuída a formação do filme de Ag_2O sobre o eletrodo de prata discutida anteriormente. Ocorre que, antes de mergulhar o eletrodo no titulante ele é um eletrodo de primeira classe e após o contato dele com a solução alcalina, ele passa a responder como um eletrodo de segunda classe diminuindo assim o potencial da cela galvânica, fato este que pode ser confirmado pelas equações 5.2 e 5.5.

Com base nestas observações, se a titulação for iniciada imediatamente após a introdução dos eletrodos no titulado é observado uma instabilidade na resposta do eletrodo durante a titulação. Desta forma optou-se por esperar um tempo de condicionamento de 30 minutos após mergulhar o eletrodo no titulado para depois iniciar a titulação, este procedimento diminui sensi-

velmente a instabilidade do eletrodo.

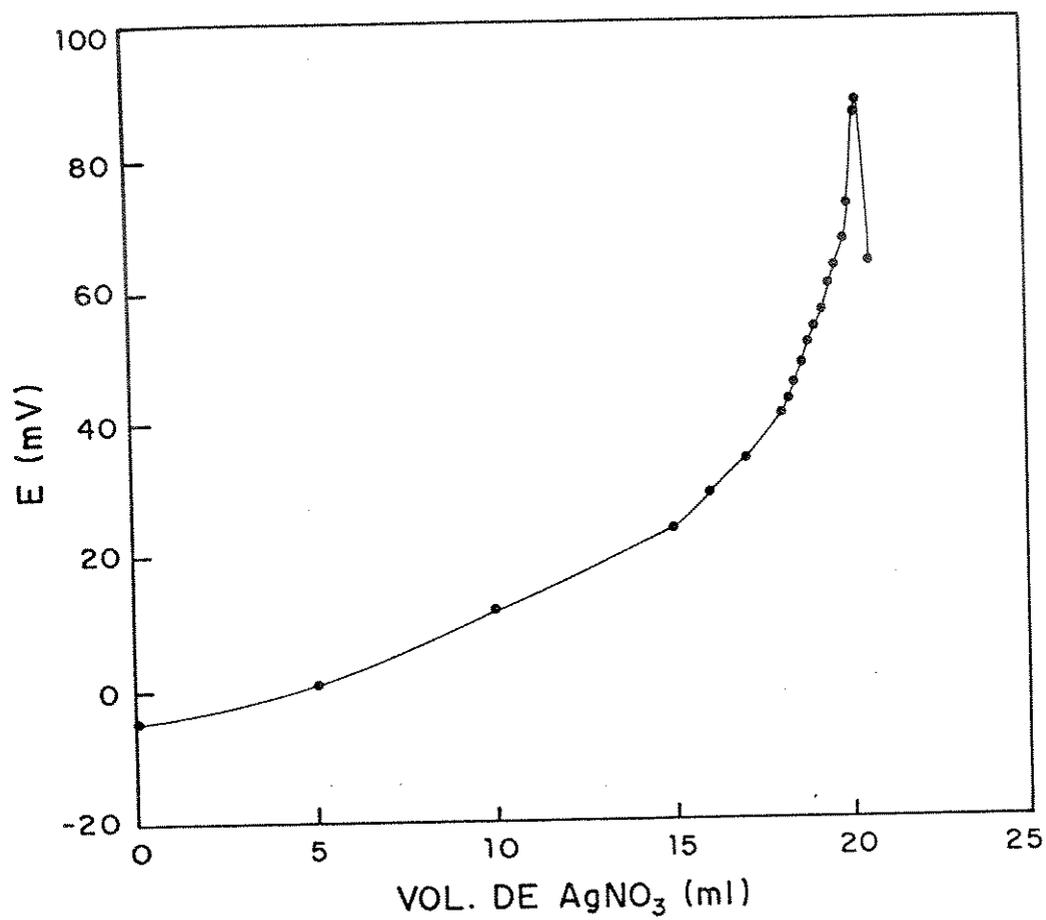


FIGURA-5 Curva de titulação potenciométrica de uma solução padrão de PbO_2^{2-} 0,05 M, em NaOH 0,5 M, com solução padrão de $AgNO_3$ 0,1 M.

V. 5-DETERMINAÇÃO DO PONTO FINAL

Para as titulações automáticas de plumbito com nitrato de prata (I) foram obtidos os registros gráficos das curvas de titulação. O ponto de equivalência foi obtido pelo método das tangentes paralelas⁶⁹ normalmente usado para estes casos.

Para as titulações manuais, o ponto de equivalência, foi inicialmente encontrado pelo método da segunda derivada⁷⁰. Este método necessita de pontos antes e depois da inflexão da curva de titulação para o cálculo do ponto final. No caso das titulações realizadas em nosso trabalho, poucos pontos eram obtidos após a inflexão da curva de titulação, o que causou dúvidas quanto a exatidão dos resultados encontrados.

Com base nesta discussão, aplicou-se outros métodos para determinação do ponto final das curvas de titulação de plumbito com prata. Os resultados obtidos por esses métodos foram comparados de modo a estabelecer qual deles apresenta melhor exatidão e precisão.

Inicialmente tentou-se aplicar o método de linearização⁷² utilizando apenas a primeira parte da curva de titulação. Como pode ser observado na figura 6, a função de Gran, quando aplicada à nossa titulação, apresentou um alto desvio da linearidade.

Vários trabalhos publicados discutem as causas que afetam a não linearização de muitas curvas de titulação. Particularmente, para titulação de precipitação, a falta de linearidade

do método de Gran foi atribuída principalmente ao fato das equações não levarem em consideração o produto de solubilidade do precipitado estudado⁷⁴.

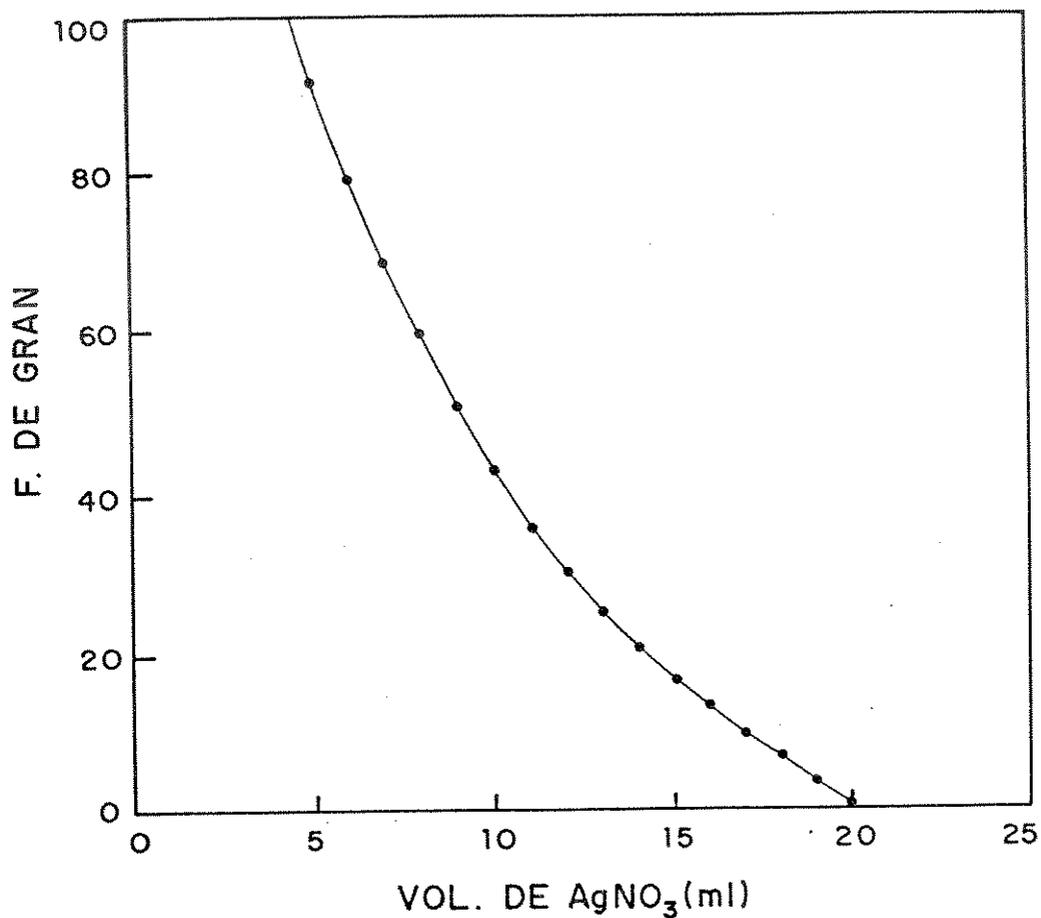


FIGURA-6 Linearização de uma curva de titulação, usando somente os pontos antes do ponto de equivalência, de uma solução padrão de PbO_2^{2-} 0,05 M, em NaOH 0,5 M, com solução padrão de $AgNO_3$ 0,1 M, utilizando a função de Gran.

É possível em muitos casos construir equações mais completas, mas existe a necessidade de se conhecer o produto de solubilidade do composto estudado. Entretanto, como não foi encontrado na literatura o produto de solubilidade do Ag_2PbO_2 não foi possível o cálculo de equações mais exatas. Portanto a utilização deste método para a determinação do ponto final foi abandonado.

Outro método recentemente discutido por Ren e Ren-Kurc⁷⁴ foi utilizado para a determinação do ponto final. Este autores desenvolveram um método não linear aplicável a curvas de titulação que apresentam distorções (formas irregulares) ou mesmo para casos onde métodos de linearização não funcionam. O método baseia-se em interpolar uma curva de titulação através de uma função matemática denominada "spline". Segundo os autores a vantagem de se usar este método está relacionada com as equações de baixo grau empregadas, permitindo assim uma simplificação dos cálculos matemáticos. Este método apresenta vantagens em relação a outros métodos não lineares devido a interpolação da função ser feita para cada par de pontos vizinhos e não para a função como um todo.

Os resultados obtidos por este método comparados aos obtidos pelo método da segunda derivada mostraram boa concordância, como pode ser visto na tabela 2. A partir desses resultados concluiu-se que o método derivativo apresenta boa reprodutibilidade e pode ser utilizado na determinação do ponto final das titulações de plumbito com nitrato de prata.

A tabela 2 também mostra os resultados das titulações automáticas, onde empregou-se o método gráfico das tangentes paralelas para o cálculo do ponto final.

Embora, através dos resultados da tabela 2, possa-se concluir que o método da segunda derivada apresenta uma boa precisão, a exatidão está, para todos os casos, comprometida com um erro positivo de aproximadamente 1,0%. Para tentar verificar a causa deste erro sistemático, foram realizadas titulações onde variáveis como o contato com o CO₂ atmosférico, a concentração de NaOH, a temperatura e a radiação luminosa foram mantidas sob controle.

TABELA-2 Resultado das titulações de solução padrão de PbO₂²⁻ 0,05 M, em NaOH 0,5M, com solução padrão de AgNO₃ 0,1 M, utilizando para a determinação do ponto final os métodos: não linear, segunda derivada e gráfico.

| tipo de titulação | Mét. deter. Ponto final | Conc. Pb(II) esperada (M) | Conc. Pb(II) Encontrada (M) | Desvio padrão (%) | Erro (%) |
|-------------------|-------------------------|---------------------------|-----------------------------|-------------------|----------|
| Manual | Não linear | 0,0453 | 0,0457 | 0,2 | +0,9 |
| Manual | Seg. deriv. | 0,0503 | 0,0508 | 0,2 | +1,0 |
| Autom. | gráfico | 0,0495 | 0,0500 | 0,3 | +1,0 |

n = 6 determinações

Como se sabe, deve-se evitar a exposição de sais de prata à luz devido a redução que este metal pode sofrer. Segundo Aston o óxido misto de chumbo e prata também sofre redução pela luz³. Com base neste fato foram realizadas titulações na

presença e ausência de luz, utilizando uma cela de titulação de vidro transparente e uma cela pintada externamente de preto, acoplada a uma tampa que não permitia a passagem de luz. Os resultados obtidos foram semelhantes entre si, demonstrando que a radiação luminosa não tem qualquer influência no resultado final das titulações.

Alguns pesquisadores⁹⁻¹¹ têm discutido que o CO_2 atmosférico interfere na preparação do óxido de chumbo branco, chegando a sugerir sua preparação em atmosfera inerte. Devido a este fato, titulações na presença e ausência da atmosfera ambiente foram realizadas. Nas titulações feitas em atmosfera inerte utilizou-se corrente de nitrogênio sobre a superfície do titulado. Assim como para as titulações anteriores, não houve alteração nos resultados, demonstrando que o contato com o CO_2 não interfere.

O controle de temperatura também se mostrou desnecessário, já que valores semelhantes foram encontrados para as titulações com ou sem controle de temperatura.

A figura 7 mostra o estudo da influência da concentração de NaOH sobre os resultados das titulações. Como pode ser visto, nesta figura, foram realizadas titulações onde a concentração de NaOH variou de 0,2 M a 2,0 M, observando-se que para concentrações de base compreendidas entre 0,4 a 1,0 M os resultados apresentaram um erro positivo de aproximadamente 1,0%. Isto demonstra que existe uma grande faixa de concentração de NaOH que pode ser utilizada sem alteração dos resultados das titulações e portanto não havendo necessidade de se fazer um controle rigoroso.

so deste parâmetro. Com base neste fato, adotou-se o procedimento de adicionar solução de NaOH, sobre a solução de $Pb(NO_3)_2$, até a dissolução do precipitado branco de PbO , o que resulta em uma concentração de NaOH na faixa de 0,5 a 0,6 M, facilitando assim a preparação da amostra.

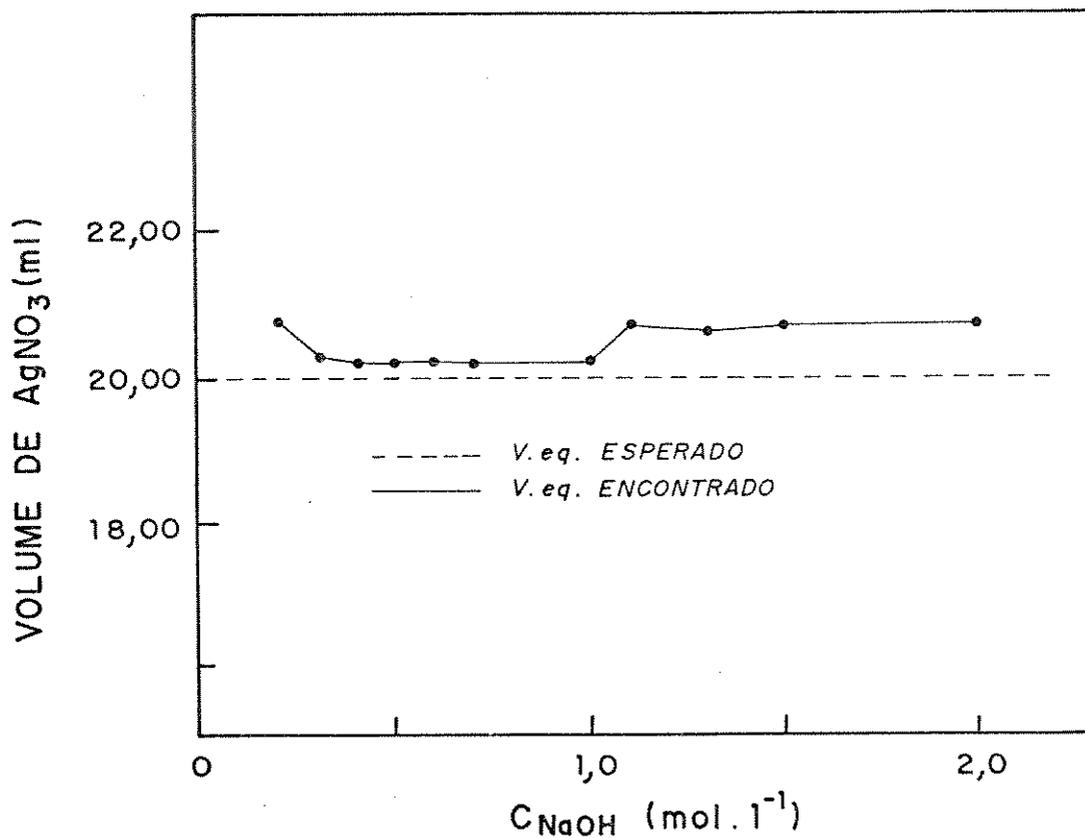


FIGURA-7 Estudo da influência da concentração de NaOH para a titulação de uma solução padrão de PbO_2^{2-} 0,05 M com solução padrão $AgNO_3$ 0,1 M

Observa-se também na figura 7 que para concentração de NaOH menor que 0,4 M e maior que 1,0 M ocorre um aumento no erro das titulações.

O aumento do erro nas titulações para concentrações menores que 0,4 M de NaOH pode ser atribuído ao fato de que nestas concentrações ainda existe PbO remanescente, portanto o equilíbrio da reação



está deslocado ligeiramente para a esquerda tendo-se portanto uma menor concentração de plumbito. Desta forma é necessário uma maior concentração de prata para que ocorra a formação do Ag_2PbO_2 , forçando o deslocamento da reação para a direita.

Por outro lado, quando a concentração de NaOH é maior que 1,0 M começa a ocorrer uma competição entre o íon plumbito e o íon hidroxila para reagir com o íon prata, formando Ag_2PbO_2 e Ag_2O respectivamente, ocorrendo assim um aumento no volume gasto de nitrato de prata e, conseqüentemente, aumentando o erro das titulações.

Observando esses resultados é possível concluir que o erro sistemático positivo de 1,0% apresentado pelas titulações estão de alguma forma ligados à adsorção de Ag_2O pelo precipitado de Ag_2PbO_2 .

V.6- FAIXA DE CONCENTRAÇÃO APLICÁVEL DO MÉTODO

Para determinar qual a faixa de concentração de íons chumbo para qual o método é aplicável foram realizadas titulações variando a concentração de nitrato de chumbo (II) e de NaOH. Também foram realizadas titulações onde a concentração de NaOH permaneceu constante.

Como discutido anteriormente, a maior concentração permitida de íons chumbo é 0,07 M, pois acima desta concentração começa ocorrer a formação dos óxidos de chumbo amarelo e vermelho. Então a partir desta concentração diluiu-se uma solução padrão de nitrato de chumbo até 0,0025 M. A tabela 4 mostra o resultado destas titulações para uma concentração constante de NaOH de 0,5 M, já a tabela 5 mostra os resultados onde a concentração de NaOH utilizada foi suficiente para dissolver o precipitado branco de PbO. As concentrações de íons chumbo (II) mostradas na tabela 4 e 5 são aquelas presentes na cela de titulação.

TABELA-4 Titulação de uma solução padrão de plumbito com solução padrão de AgNO_3 0,1 M. Estudo da faixa de concentração de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, com concentração constante de NaOH de 0,5 M.

| Conc. NaOH (M) | Conc. Pb (II) esperada (M) | Conc. Pb (II) encontrada (M) | Erro (%) |
|----------------|----------------------------|------------------------------|----------|
| 0,5 | 0,0501 | 0,0505 | 0,8 |
| 0,5 | 0,0251 | 0,0254 | 1,2 |
| 0,5 | 0,0101 | 0,0104 | 3,0 |
| 0,5 | 0,0050 | 0,0053 | 6,0 |

n = 3 determinações

Comparando os resultados das tabelas 4 e 5 nota-se que quando a concentração de NaOH é mantida constante à 0,5 M ocorre um aumento do erro para concentrações de íons chumbo (II) menores que 0,01 M. Por outro lado, para concentrações de NaOH apenas suficientes para a dissolução do PbO, observa-se que o aumento do erro começa a ocorrer somente para as concentrações de íons chumbo (II) menores que 0,005 M. Este fato demonstra que um excesso de NaOH pode resultar em um aumento no erro da titulação sendo que este fato está de acordo com a figura 7.

TABELA-5 Titulação de uma solução padrão de plumbito com solução padrão de AgNO_3 0,1 M. Estudo da faixa de concentração de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, com concentração de NaOH suficiente para dissolver o precipitado de PbO.

| Conc. NaOH (M) | Conc. Pb (II) esperada (M) | Conc. Pb (II) encontrada (M) | Erro (%) |
|----------------|----------------------------|------------------------------|----------|
| 0,7 | 0,0706 | 0,0713 | 1,0 |
| 0,5 | 0,0420 | 0,0424 | 1,0 |
| 0,3 | 0,0113 | 0,0115 | 1,8 |
| 0,2 | 0,0047 | 0,0049 | 4,3 |
| 0,2 | 0,0024 | 0,0025 | 4,2 |

n = 3 determinações

A partir destes dados optou-se por utilizar a adição de NaOH sobre a solução de nitrato de chumbo até a dissolução do precipitado de PbO, garantindo desta forma que se tenha no titulado apenas um pequeno excesso de NaOH. Este procedimento garante também uma maior faixa de aplicação do método e uma maior facilidade na preparação do titulado.

V.7-ESTUDO DE INTERFERENTES

O estudo de interferentes foi realizado com os ânions mais comuns que normalmente podem associar-se com íon chumbo (II) e prata (I), tais como sulfato e cloreto, resultando na formação de compostos pouco solúveis. O carbonato foi estudado para avaliar a possível interferência que poderia ser causada pelo CO_2 atmosférico, já que as titulações são realizadas em meio fortemente alcalino e também para avaliar a possível formação de compostos de chumbo(II) com carbonatos em meio alcalino¹¹. A amônia também foi estudada como uma possível fonte de interferência, porque ela pode complexar íons prata formando complexos do tipo diamim-prata(I).

Alguns metais que normalmente são encontrados associados ao chumbo em ligas e minérios também foram adicionados nas titulações para estimar uma possível interferência, são eles ferro (III), estanho (IV), cobre (II) e zinco (II).

A tabela 6 mostra o resultado das titulações realizadas na presença dos ânions, sulfato, carbonato e cloreto, e do cátion amônio, todos em concentração de 0,05 M.

Através destes resultados podemos concluir que sulfato e carbonato não causam qualquer interferência nas titulações enquanto amônia interfere devido a formação do complexo de diamim-prata. Esta interferência da amônia também é verificada mesmo quando a mistura alcalina do titulado é previamente aquecida para tentar sua eliminação.

TABELA-6 Resultados das titulações de uma solução padrão de PbO_2^{2-} 0,05 M, em NaOH 0,5 M, com solução padrão de $AgNO_3$ 0,1 M. Estudos de alguns íons como possíveis interferentes, todos em concentração de 0,05 M.

| Ion presente | Conc. Pb (II) esperada (M) | Conc. Pb (II) encontrada (M) | Erro (%) |
|--------------|----------------------------|------------------------------|----------|
| SO_4^{2-} | 0,0501 | 0,0506 | 1,0 |
| CO_3^{2-} | 0,0501 | 0,0506 | 1,0 |
| Cl^- | 0,0496 | 0,0497 | 0,2 |
| NH_4^+ | 0,0496 | 0,0513 | 3,4 |

n = 3 medidas

Observou-se também que nas titulações realizadas na presença de cloreto houve o desaparecimento do erro sistemático de +1,0% que normalmente ocorria nas titulações. Este fato foi atribuído à formação de $AgCl$ logo após o ponto de equivalência da titulação, o que impede a formação de Ag_2O , uma vez que o $AgCl$ é mais insolúvel. Desta forma observou-se também que a cor do precipitado não era alterada e nem o retorno de potencial ocorria imediatamente após o ponto final da titulação. Com base nisto resolveu-se fazer um estudo da influência da concentração de cloreto sobre o ponto final da titulação de plumbito e nitrato de prata(I), os resultados destas titulações são apresentados na tabela 7 e as curvas obtidas na figura 8. As curvas mostram que quanto maior a concentração de cloreto mais afastado do ponto final ocorre o retorno de potencial, mostrando que os íons prata estão reagindo com os íons cloreto e confirmando o fato do retorno de potencial bem como a mudança da cor do precipitado ocorrerem devido a formação e posterior adsorção de Ag_2O na superfície do

óxido misto de prata e chumbo. É interessante observar também que o retorno de potencial nas titulações com a presença de cloreto ocorre antes que este seja totalmente titulado.

TABELA-7 Resultados das titulações de uma solução padrão de PbO_2^{2-} 0,05 M, em NaOH 0,5 M, com solução padrão de $AgNO_3$ 0,1 M na presença de cloreto de sódio.

| Conc. Cl^- (M) | Conc. Pb(II) esperada (M) | Conc. Pb(II) encontrada (M) | Desvio padrão (%) | Erro (%) |
|---------------------|------------------------------|--------------------------------|-------------------------|-------------|
| --- | 0,0503 | 0,0508 | 0,2 | +1,0 |
| 0,0100 | 0,0503 | 0,0502 | 0,4 | -0,2 |
| 0,0250 | 0,0503 | 0,0505 | 0,4 | +0,4 |
| 0,0425 | 0,0503 | 0,0502 | 0,4 | -0,2 |

n = 6 determinações

Pelas curvas contidas na figura 8, pode-se também observar que o aumento da concentração de cloreto leva a uma diminuição na variação de potencial no ponto final. Quando a concentração deste chega a 0,1 M não é mais possível definir o ponto final da curva de titulação. Assim foi estabelecido que a melhor faixa de concentração de cloreto para ser usado nas titulações é de 0,01 à 0,05 M. Preferiu-se usar a concentração de 0,025 M de cloreto nas futuras titulações, por esta apresentar uma variação de potencial semelhante a obtida na ausência de cloreto e também pelo retorno de potencial ocorrer em região mais afastada do ponto final, diminuindo assim a interferência de Ag_2O .

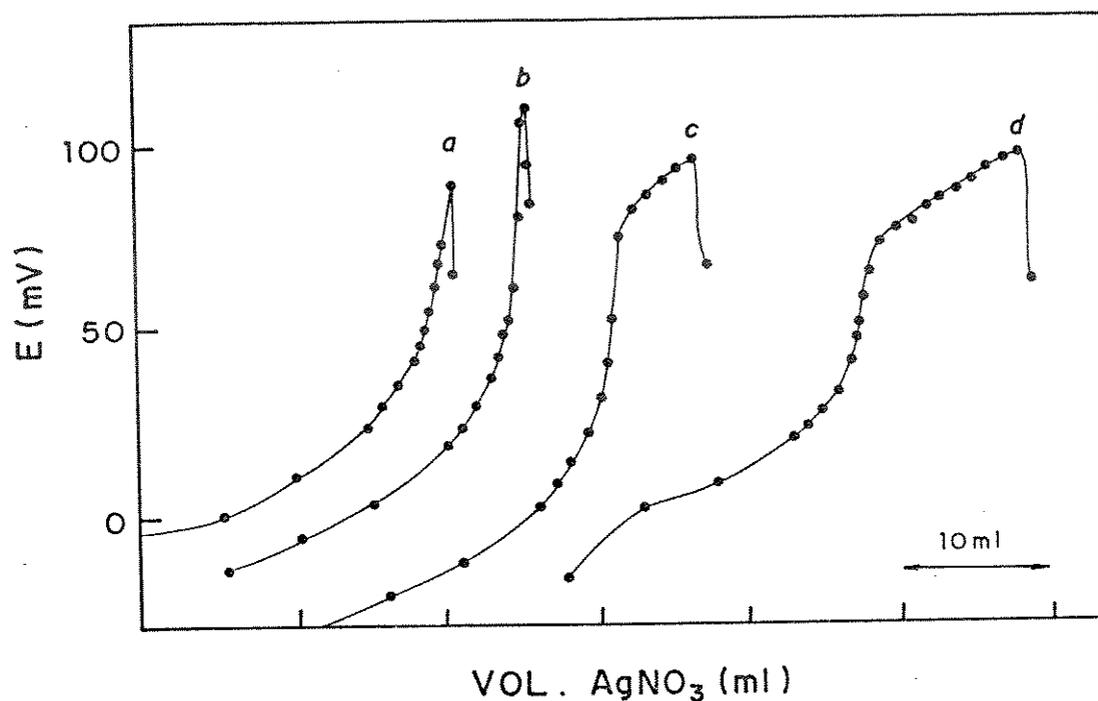


FIGURA-8 Curvas de titulações potenciométricas de uma solução padrão de PbO_2^{2-} 0,05 M, em NaOH 0,5 M, com solução padrão de $AgNO_3$ 0,1 M na presença de cloreto de sódio, (a)-sem NaCl, (b)-NaCl 0,0100 M, (c)-NaCl 0,0250M, (d)-NaCl 0,0425 M

Com base nestes novos resultados, resolveu-se realizar novamente as titulações na presença de sulfato e carbonato, para

confirmar que eles não interferem, e também fazer as titulações na presença de ferro (III), cobre (II) estanho (IV) e zinco (II), todos em concentração de 0,05M, contendo 0,025 M de cloreto. Os resultados são mostrados na tabela 8 onde comprovou-se que carbonato e sulfato não interferem. Para os metais observou-se que zinco (II), na forma de zincato (ZnO_2^{2-}) e cobre (II), na forma de hidróxido ($Cu(OH)_2$), não modificam o resultado das titulações enquanto ferro (III), também na forma de hidróxido ($Fe(OH)_3$) e estanho (IV) na forma de óxido (SnO_2) interferem. O estanho foi utilizado na forma de óxido de estanho (IV) pois é uma forma normal de separação de estanho de ligas com chumbo e principalmente porque na forma de estanho (II) ele reduz o íon prata.

TABELA-8 Resultados das titulações de uma solução padrão de PbO_2^{2-} 0,05 M, em NaOH 0,5 M, com solução padrão de $AgNO_3$ 0,1 M na presença de cloreto de sódio. Estudos de alguns íons como possíveis interferentes, todos em concentração de 0,05 M.

| Ion presente | Conc. Pb(II) esperada (M) | Conc. Pb(II) encontrada (M) | Erro (%) |
|--------------|---------------------------|-----------------------------|----------|
| CO_3^{2-} | 0,0503 | 0,0504 | +0,2 |
| SO_4^{2-} | 0,0503 | 0,0505 | +0,4 |
| Zn(II) | 0,0503 | 0,0500 | -0,6 |
| Cu(II) | 0,0503 | 0,0501 | -0,4 |

n = 3 determinações

Sulfato e carbonato foram adicionados à uma solução de nitrato de chumbo. Desta forma, houve a formação de sulfato de chumbo e do óxido de chumbo, este último formado pela elevação do pH causado pela adição de carbonato de sódio. Assim que

foi adicionado o NaOH ocorreu a dissolução do sulfato e do óxido e a titulação foi executada, na presença de 0,025 M de cloreto. Porém, observou-se que quando o NaOH foi adicionado sobre o precipitado de sulfato de chumbo após um período de descanso (maior que uma hora), a sua dissolução não mais ocorria. Foi possível dissolvê-lo a quente porém, ocorreu também a formação do óxido de chumbo amarelo e às vezes também o vermelho, os quais, como já foram mencionados anteriormente, não mais se dissolvem, inviabilizando a titulação.

Assim como os ânions, os metais também foram adicionados à solução de nitrato de chumbo antes da adição de NaOH, na forma de sais, com exceção do estanho que foi adicionado na forma de óxido como já discutido. Com a adição da base observou-se para ferro(III) e para o cobre(II) a formação de precipitados de hidróxidos, para o zinco ocorre também a formação do hidróxido, seguido da dissolução com a formação do zincato, sendo que o estanho permaneceu na forma de óxido. Tanto para o ferro(III) como para o estanho (IV) não foi possível realizar as titulações uma vez que com a adição de nitrato de prata não ocorria nenhuma variação de potencial que pudesse ser monitorada pelo eletrodo de prata. Atribuiu-se este fato a uma possível adsorção de íons prata (I) pelo hidróxido de ferro (III) e pelo óxido de estanho (IV). Fato diferente entretanto ocorreu com o de cobre (II) que permitiu a titulação mesmo estando presente na forma de hidróxido.

V.8-APLICAÇÃO DO MÉTODO

O método desenvolvido neste trabalho foi aplicado para a determinação de chumbo presente em uma liga, usada como solda, contendo estanho e chumbo em uma proporção de 50 % .

A liga foi dividida em pequenos pedaços usando uma gilhotina, à qual é utilizada para cortar chapas metálicas.

A amostra foi dissolvida com ácido nítrico 3:1 (v/v), ocorrendo desta forma a formação de SnO_2 que como discutido anteriormente é um interferente, sendo necessário a sua separação. Desta forma, após evaporar o excesso de ácido, o material resultante foi filtrado para balões volumétricos de 100ml.

Sobre uma alíquota de 25,00 ml da solução filtrada, foi adicionado solução de NaOH 4,0 M até a dissolução do precipitado branco de PbO e 1,0 ml de uma solução de NaCl 1,0 M. Esta mistura foi então titulada com solução padrão de AgNO_3 0,1M.

Os dados obtidos foram comparados com o método gravimétrico onde chumbo foi determinado sob a forma de sulfato⁷⁹. Os resultados são mostrados na tabela 9.

TABELA-9 Resultado da análise de uma liga de estanho e chumbo através do método volumétrico e gravimétrico.

| | Método gravimétrico | Método volumétrico | Erro (%) |
|----------------------------------|---------------------|--------------------|----------|
| Porcentagem de chumbo encontrada | $60,9 \pm 0,2$ | $60,7 \pm 0,4$ | 0.3 |

n = 3 medidas

Os resultados obtidos apresentaram boa concordância, com a vantagem do método volumétrico ser mais rápido que o gravimétrico, demonstrando assim a possibilidade de aplicação desta reação.

VI-CONCLUSÃO

A reação entre íons plumbito com íons prata (I) foi descrita pela primeira vez há mais de 150 anos, mas apesar disso, nenhuma informação sobre esta reação foi encontrada nos livros textos básicos de química. Algumas poucas informações foram encontradas através de literatura mais especializada.

Devido a esta falta de informações, houve a necessidade de se fazer alguns estudos básicos, como por exemplo, a influência da luz, do CO₂ atmosférico, da variação de temperatura, entre outros, para determinar a viabilidade do uso desta reação em um método de análise, pois sistemas que dependem de muitas variáveis são difíceis de serem utilizados, principalmente, na química analítica, a qual tenta conciliar custo com rapidez devido a grande demanda de análises nos dias atuais.

Seguindo este raciocínio, utilizou-se o método volumétrico, neste trabalho, devido ser muito usado em laboratórios de análises e também por ser mais rápido quando comparado com o método gravimétrico. A volumetria ainda apresenta a vantagem de necessitar de um número menor de operações que a gravimetria,

contribuindo assim para diminuir o erro da análise. A utilização de um eletrodo indicador de prata apresenta também algumas vantagens: é um eletrodo de baixo custo quando comparado ao eletrodo seletivo à ions⁸⁴, é normalmente encontrado em laboratórios de análises e pode ser facilmente construído como descrito anteriormente. Além disso o trabalho também mostra ser possível o uso deste eletrodo em meio fortemente alcalino mesmo com a formação do filme de Ag_2O .

A estequiometria da reação envolve 1 mol de ions chumbo (II) para 2 moles de ions prata (I). Este fato contribui para comprovar a existência dos ions plumbito, concordando com alguns trabalhos da literatura²⁰⁻²¹.

A curva de titulação apresentou um retorno de potencial que foi associado a formação e adsorção do Ag_2O sobre o precipitado de Ag_2PbO_2 . Este fato foi confirmado por alguns trabalhos anteriormente descritos³⁻⁴ e por vários estudos realizados neste trabalho. Porém o mecanismo que causa este fenômeno deve ser ainda estudado para elucidar este fenômeno.

O método desenvolvido neste trabalho apresentou boa precisão e exatidão quando a titulação é realizada na presença de ions cloreto. Mostrou ser aplicável à liga de chumbo e estanho com ótima exatidão e com a vantagem de ser mais rápido que o método gravimétrico⁷⁹. A aplicação para amostras contendo ferro, onde o chumbo está normalmente associado em muitas ligas e minerais, necessita de uma prévia separação uma vez que este metal causa séria interferência. A separação do chumbo envolvendo o uso de sulfato, apresenta problemas, pois o sulfato de chumbo

torna-se de difícil dissolução com NaOH quando é deixado repousar por mais de uma hora. Além do ferro (III) na forma de hidróxido, o estanho (IV) também interfere quando presente na forma de óxido de estanho, e portanto também torna-se necessário a sua prévia separação. O mesmo ocorre para a amônia, devido esta formar complexo com íons prata. Entretanto a titulação pode ser realizada na presença de zinco (II) e Cu (II) sem a necessidade de uma prévia separação.

O método também pode ser aplicado a uma extensa faixa de concentração de NaOH (0,4 a 1,0 M). Desta forma fica mais simples adicionar base sobre a solução de íon chumbo (II) até a dissolução do precipitado de PbO, já que neste caso a concentração de NaOH fica compreendida dentro desta faixa.

Os resultados das titulações envolvendo íons plumbito e íons prata foram comparadas com titulação de complexação utilizando edta. Esta titulação apresenta a dificuldade na determinação do ponto final devido a viragem do indicador (ério cromo-T), porém a utilização de mistura de indicadores⁶⁰ torna a viragem muito mais visível. Outro problema deste método de complexação é o de apresentar uma quantidade muito grande de interferentes¹².

Muitos métodos são conhecidos para a análise de íons chumbo (II), porém este apresenta a diferença de poder ser executado em meio alcalino, onde a maioria dos metais precipitam na forma de hidróxidos, o que pode favorecer a prévia separação destes metais.

O uso desta reação em método gravimétrico deve ser estudado, porém mostra-se com poucas possibilidades de utilização, devido a forte adsorção do Ag_2O pelo precipitado.

Porém a reação entre íons plumbito e íons prata possibilita ainda o estudo do produto de solubilidade do Ag_2PbO_2 , a aplicação em titulações amperométricas e sua utilização na identificação e separação de íons prata e íons chumbo na química analítica qualitativa.

VII-BIBLIOGRAFIA

- 1- Godinho, D.E.S. e Eberlin, M.N., Quím. Nova, 8, 115 (1985).
- 2- Wohler, F., Ann. Phys. Chem., 41, 344(1837), apud Aston, E., J. Chem. Soc., 59, 1093(1891).
- 3- Aston, E., J. Chem. Soc., 59, 1093(1891).
- 4- Bystrom, A. e Evers, L., Acta Chem. Scand., 4, 613(1950).
- 5- Dickens, B., J. Inorg. Nucl. Chem., 28, 2793(1966).
- 6- Hirono, T. e Yamada, T., J. Appl. Phys., 55, 781(1984).
- 7- Weiser, H.B., Inorganic Colloid Chemistry Ed. John Wiley & Sons, Inc. Volume II, apud Walton, H.F., Principios y Metodos de Analisis Químico Ed. Editorial Reverte Mexicana, S.A., 2 edição, México (1964).
- 8- Walton, H.F., Principios y Metodos de Analisis Químico Ed. Editorial Reverte Mexicana, S.A., 2 edição, México (1964).
- 9- Clark, G.L. e Tyler, W.P., J. Am. Chem. Soc., 61, 58(1939).
- 10- Hentz Jr., F.C. e Tyree Jr., S.Y., Inorg. Chem., 3, 844(1964).
- 11- Narita, E., Kobayashi, M., Shinjo, H., Tsuchida, H. e Naito, H., Bull. Chem. Soc. Jpn., 56, 3129(1983).
- 12- Kolthoff, I.M. e Elving, J. Philip, "Treatise on analytical chemistry", Par. II, vol. 6, 2 ed., John Wiley & Sons, Inc, N. York, p. 69(1966).
- 13- Applebey, M.P. e Reid, R.D., J. Chem. Soc., 121, 2129(1922).
- 14- Applebey, M.P. e Powell, H.M., J. Chem. Soc., 2821(1931).
- 15- Clark, L.G. e Rowan, R., J. Am. Chem. Soc., 63, 1305(1941).

- 16- Garret, A.B., Vellenga, S. e Fontana, C.M., J. Am. Chem. Soc., 61, 367(1939).
- 17- Lingane, J.J., Chem. Rev., 29, 1(1941).
- 18- Oliver, J.W. e Hume, D.N., Anal. Chim. Acta, 20, 559(1959).
- 19- Carrel, B. e Olin, A., Acta Chem. Scand., 14, 1999(1960).
- 20- Johnson, J.S. e Kraus, K.A., J. Am. Chem. Soc., 81, 1569 (1959).
- 21- Pokric, B. e Pucar, Z., J. Inorg. Nucl. Chem., 35, 1987 (1973).
- 22- Pauley, J.L. e Testerman, M.K., J. Am. Chem. Soc., 76, 4220 (1954).
- 23- Narita, E., Okayasu, H. e Naito, H., Bull. Chem. Soc. Jpn., 57, 309(1984).
- 24- Abreu, S. F., "Recursos Minerais do Brasil", vol. 2, 2 ed., Ed. Edgard Blucher Ltda., São Paulo, p. 603(1973).
- 25- Elving, P.J., e Zook, W.C., Anal. Chem., 25, 502(1953).
- 26- Rao, J.R., Suryanarayana, A. e Sant, B.R., Talanta, 21, 1300 (1974).
- 27- Ross Jr., J.W. e Frant, M.S., Anal. Chem., 41, 967(1969).
- 28- Kolthoff, I.M. e Pan, Y.D., J. Am. Chem. Soc., 62, 332(1940).
- 29- Miller, C.C. e Currie, L.R., Analyst, 75, 467(1950).
- 30- Miller, C.C. e Currie, L.R., Analyst, 75, 471(1950).
- 31- Hoffman, W.A. e Brandt, W.W., Anal. Chem., 28, 1487(1956).
- 32- Kolthoff, I.M. e Pan, Y.D., J. Am. Chem. Soc., 61, 3402 (1939).
- 33- Pihlar, B. e Kosta, L., Talanta, 24, 55(1977).
- 34- Kelsey, G.S. e Safford, H.W., Anal. Chim. Acta, 84, 53(1976).

- 35- Gentry, C.H.R. e Sherrington, L.G., *Analyst*, 71, 31(1946).
- 36- Kolthoff, I.M. e Pan, Y.D., *Amer. Chem. Soc.*, 62, 3335(1940).
- 37- Kallmann, S., *Anal. Chem.*, 23, 1291(1951).
- 38- Kumar, R., Agarwal, D.C. e Chaturvedi, G.K., *Indian J. Chem.*, 25A, 793(1986).
- 39- Farkas, L. e Uri, N., *Anal. Chem.*, 20, 236(1948).
- 40- Weisz, H. e Schlipf, J., *Anal. Chim. Acta*, 121, 257(1980).
- 41- Al-Abachi, M.Q., Shahbaz, N.A. e Sulaiman, S.T., *Anal. Chim. Acta*, 125, 215(1981).
- 42- Cimerman, CH. e Ariel, M., *Anal. Chim. Acta*, 12, 13(1955).
- 43- Rao, A.L.J., Brar, B.S. e Shekhar, C., *Indian J. Chem.*, 16A, 465(1978).
- 44- Shome, S.C., Majumdar, M., Basu, A. e Mitra, P.C., *J. Indian Chem. Soc.*, 58, 801(1981).
- 45- Deshmukh, G.S., Kulkarni, A.G. e Joshi, S.N., *Indian J. Chem.*, 21A, 755(1985).
- 46- Deshmukh, G.S. e Kulkarni, A.G., *Indian J. Chem.*, 24A, 171(1985).
- 47- Rubel, S. e Wojciechowski, M., *Anal. Chim Acta*, 115 69(1980).
- 48- Lindsey, A.J., *Analyst*, 60, 598(1935).
- 49- Cimerman, CH. e Ariel, M., *Anal. Chim. Acta*, 15, 207(1956).
- 50- Saint, H.C.J., *Analyst*, 83, 88(1958).
- 51- Alfonsi, B., *Anal. Chim. Acta*, 19, 569(1958).
- 52- Thind, F.S., Singh, H. e Bindal, T.K., *Indian. J. Chem.*, 21A, 295(1982)
- 53- Jaber, A.M.Y., Moody, G.J. e Thomas, J.D.R., *Analyst*, 113, 1409(1988).

- 54- Novikov, E.A., Shpigum, L.K. e Zolotov, Yu. A., J. Anal. Chem of USSR, 42, 701(1987).
- 55- Hassan, S.S.M. e Habib, M.M., Microchem. J., 26, 181(1981).
- 56- Radic, Nj. e Milisic, M., Anal. Lett., 13(A12), 1013(1980).
- 57- Campiglio, A., Mikrochim. Acta, 1, 267(1979).
- 58- Hsieh, S.A.K. e Ma, T.S., Mikrochim. Acta, 2, 291(1980).
- 59- Pinkston, J.L. e Kenner, C.T., Anal. Chem., 27, 446(1955).
- 60- Calatayud, J.M., Martí, M.C.P. e Vives, S.S., Analyst, 110, 837(1985)
- 61- Calatayud, J.M., Marti, M.C.P. e Saez, R.M.M., Analisis, 14, 508(1986).
- 62- Halliday, C.G. e Leonard, M.A., Analyst, 112, 1731(1987).
- 63- Reilley, C.N., Schmid, R.W. e Sadek, F.S., J. Chem. Educ., 36, 555(1959).
- 64- Bond, A.M., Modern Polarographic Methods in Analytical Chemistry, Ed. Marcel Dekker, Inc., 1 edição, New York, 1980.
- 65- Grundler, P., Talanta, 30, 870(1983).
- 66- Price, W.J., Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption, Ed. John Wiley & Sons, 2 edição, Inglaterra, p. 202 (1985).
- 67- Thomas, L.C., Chamberlin, G.J., Colorimetric Chemical Analytical Methods, Ed. The Tintometer Ltd., 9 edição, Inglaterra, p. 219(1980).
- 68- Snell e Snell, Colorimetric Methods of Analysis, Ed. D. Van Nostrand Company, Inc., Londres, pg 1(1959).

- 69- Vogel, A.I., A Text-book of Quantitative Inorganic Analysis, 4 ed., Ed. Longman, London, p.596(1978).
- 70- Hostetter, J. C. e Roberts, H. S., J. Am. Chem. Soc., 41, 1337(1919)
- 71- Gran, G., Acta Chem. Scand., 4, 559(1950).
- 72- Gran, G., Anal. Chem., 77, 661(1952).
- 73- McCallum, C. e Midgley, D., Anal. Chim. Acta, 65, 155(1973).
- 74- Ren, K. e Ren-Kurc, A., Talanta, 33, 641(1986).
- 75- Glatter, O. e Greschonig, H., Mikrochim. Acta, II, 389(1986).
- 76- Kolthoff, I.M. e Elving, J. Philip, "Treatise on analytical chemistry", Par. I, vol. 4, 2 ed., John Wiley & Sons, Inc, N. York, p.59(1975).
- 77- Flaschka, H.A., " EDTA Titrations - An Introduction to Theory and Practice", Pergamon Press, London, p. 80(1964).
- 78- Vogel, A.I., A Text-book of Quantitative Inorganic Analysis, 3 ed., Ed. Longman, London, p. 239(1961).
- 79- Vogel, A.I., A Text-book of Quantitative Inorganic Analysis, 3 ed, Longman, London, p. 637(1961).
- 80- Raimundo Jr., I.M., Estudo do Comportamento Acido-Base de Proteína no Sistema DMSO-Água , Tese de Mestrado, Instituto de Química, Unicamp, Campinas, 1989.
- 81- Bard, A.J., "Encyclopedia of Eletrochemistry of the Elements", vol. 8, Marcel Dekker, Inc., N. York, p. 1(1978).
- 82- Kolthoff, I.M., Sandell, E.B. e Bruckenstein, S., "Análisis Químico Cuantitativo", 4 ed., Libreria y Editorial Nigar, Bueno Aires, p.750(1972).

- 83- Smith, R.M. e Martell, A.E., "Critical stability constants",
Plenum Press, London, 1976.
- 84- Masson, M.R. ,Talanta, 22,933(1975).