



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA

200413495

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

HISTÓRICO, USOS OFICIAIS E  
AVALIAÇÃO DA REDUÇÃO DE ESCALA  
DA ANÁLISE VOLUMÉTRICA PARA FINS DIDÁTICOS

Autora: JULIANA TERRA

Orientadora: PROF. DR. ADRIANA VITORINO ROSSI

março / 2004

UNICAMP  
BIBLIOTECA CENTRAL  
SEÇÃO CIRCULANTE

|            |                                     |
|------------|-------------------------------------|
| UNIDADE    | 32                                  |
| Nº CHAMADA | T/IVANIAM                           |
|            | T 275H                              |
| V          | EX                                  |
| TOMBO, BC/ | 59501                               |
| PROC.      | 16.117-04                           |
| C          | <input type="checkbox"/>            |
| D          | <input checked="" type="checkbox"/> |
| PREÇO      | 11,00                               |
| DATA       | 13-9-04                             |
| Nº CPD     |                                     |

= 59501

Bib Id 322703

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA  
UNICAMP**

T725h

T 275H

Terra, Juliana.

Histórico, usos oficiais e avaliação da redução de escala da análise volumétrica para fins didáticos / Juliana Terra. -- Campinas, SP: [s.n], 2004.

Orientadora: Adriana Vitorino Rossi

Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Análise volumétrica. 2. Redução de escala. 3. Histórico. 4. Usos oficiais. I. Rossi, Adriana Vitorino. II. Universidade Estadual de Campinas. III. Título.

## AGRADECIMENTOS

À professora Adriana Vitorino Rossi pelo apoio e incentivo em todas as etapas deste trabalho e pela amizade e carinho em todas as situações, profissionais ou não.

À toda direção, aos funcionários do Instituto de Química da UNICAMP, em especial à Acácia A. Salomão, pelas diversas contribuições e suporte técnico na realização deste trabalho.

Ao estudante Luiz Henrique de Melo Albuquerque que contribuiu para a realização da parte experimental deste projeto.

Aos meus amigos, de uma maneira geral, pela amizade e momentos de descontração que apaziguaram os momentos cansaço físico e mental.

Não poderia deixar de fazer um agradecimento especial aos meus pais, Vera e Milton Terra, e irmãos que souberam usar as palavras e gestos de conforto e incentivo.

À CAPES pelo apoio financeiro.

## CURRICULUM VITAE

- **Graduação – Bacharelado em Química:**

Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Campinas-SP *Conclusão:* 2001)

- **Graduação – Licenciatura em Química**

Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Campinas-SP *Conclusão:* 2003)

### **PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS CIENTÍFICOS**

- IV ENCONTRO DE FORMAÇÃO CONTINUADA DE PROFESSORES DE CIÊNCIAS, Faculdade de Educação da UNICAMP, Campinas-SP, 13 e 14 de setembro de 2002. Apresentação do trabalho *“Diferente abordagem para o ensino de reversibilidade e deslocamento de equilíbrio químico”*

- XI ENCONTRO NACIONAL DE ENSINO DE QUÍMICA, Universidade Federal de Pernambuco, UFPE, Recife-PE, 8 a 11 de outubro de 2002. Apresentação dos trabalhos: *“Releitura da experimentação nas aulas de Química do ensino médio com adequação às condições das escolas e real contextualização”*, *“Diferentes abordagens didáticas para aulas de Química no Ensino Médio”*

- III ENCONTRO DE ESTUDANTES DE GRADUAÇÃO DOS CURSOS DE FORMAÇÃO DE PROFESSORES DA UNICAMP, Faculdade de Educação da UNICAMP, Campinas-SP, 30 de novembro de 2002. Apresentação do trabalho *“A Química que Consumimos nos produtos de Limpeza”*

- 26ª REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, Poços de Caldas-MG, 26 a 29 de maio de 2003. Apresentação dos trabalhos *“Estágio de estudantes do ensino médio em laboratório de pesquisa: vivência de descobertas, constatações e aprimoramento profissional”* e *“Experimentos com pigmentos naturais testados e avaliados por professores de Química do Ensino Médio”*

### **TRABALHO COMPLETO:**

*“Sobre o desenvolvimento da análise volumétrica e sua aplicabilidade atual”*, Juliana Terra e Adriana Vitorino Rossi, submetido à Química Nova em 24 de novembro de 2003.

## RESUMO

### **“HISTÓRICO, USOS OFICIAIS E AVALIAÇÃO DA REDUÇÃO DE ESCALA DA ANÁLISE VOLUMÉTRICA PARA FINS DIDÁTICOS”**

Aluna: Juliana Terra

Orientadora: Prof. Dr. Adriana Vitorino Rossi

Os métodos ditos clássicos representaram um papel fundamental no desenvolvimento da Química. Durante os séculos XVIII e XIX eram praticamente os únicos processos usados nas análises químicas e hoje, mesmo com o desenvolvimento tecnológico, têm sua presença constante. Depois de realizada uma extensa pesquisa bibliográfica, apresenta-se uma descrição do desenvolvimento da volumetria que permite contextualizar importantes aspectos científicos de relevância para abordagens didáticas de diferentes conceitos químicos e aspectos históricos de 1729 a 2000. Dados informativos atuais incluíram a verificação da aplicabilidade da volumetria, mediante uma cuidadosa consulta a obras de referência (mais detalhadamente, *American Organization of Analytical Chemists - AOAC*) para um levantamento dos métodos oficiais de análise vigentes que envolvem volumetria. Foi possível notar que cerca de 17% do total de métodos da AOAC ainda envolvem volumetria para as mais diferentes análises. Considerando o elevado potencial didático representado pelas experiências envolvendo titulações, foi avaliada a proposta para redução de escala das análises volumétricas mais comumente empregadas em atividades de ensino de Química Analítica no nível superior, visando a redução do consumo de reagentes e, principalmente, de resíduos gerados sem comprometer figuras de mérito analítico. Aspectos relacionados a custos e à eficiência pedagógica da proposta foram observados e discutidos num contexto de inserção da volumetria como objeto de estudo em cursos superiores.

## **ABSTRACT**

### **“HISTORY, OFFICIAL USES OF TITRIMETRY AND EVALUATION OF THE REDUCTION OF SCALE IN VOLUMETRIC ANALYSIS FOR DIDACTIC PROPOSALS”**

Author: Juliana Terra

Adviser: Prof. Dr. Adriana Vitorino Rossi

Classical methods of analysis played a fundamental role in the development of Chemistry and the Chemical Industry. During the XVIII and XIX centuries they were the only processes used in the chemical analysis. Today, with technological development, they are still applied. After an extensive bibliographic search, a description of the development of the titrimetry is presented and shows important scientific aspects of relevance for a didactic approach to different chemical concepts and historical landmarks from 1729 to 2000. Current informative data includes verification of the applicability of titrimetry, by means of a careful consultation of reference books (more detailed in the American Organization of Analytical Chemists - AOAC) to prepare a list of the effective presence of the titrimetry in today's official methods of analysis. About 17 % of the total of methods of the AOAC still involve titrimetry for the most different types of analysis. Considering the didactic potential represented by the experiments involving titrimetry, a proposal for reduction of scale of the most common volumetric analyses taught in undergraduate Analytical Chemistry classes was evaluated, in order to reduce the consumption of reagents and the generation of residues, without compromising analytical performance. Aspects related to the costs and the pedagogical efficiency of the proposal have been obtained and are presented in the context of insertion of titrimetry as a subject for study in undergraduate courses.

## SUMÁRIO

|                                                       |           |
|-------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Capítulo 1 – INTRODUÇÃO</b>                        | <b>01</b> |
| <b>Capítulo 2 – OBJETIVOS</b>                         | <b>09</b> |
| <b>Capítulo 3 – DESENVOLVIMENTO</b>                   | <b>13</b> |
| 3.1 – Histórico da Análise Volumétrica                | 15        |
| 3.2 – Usos Oficiais da Análise Volumétrica            | 28        |
| <b>Capítulo 4 – A VOLUMETRIA NO ENSINO DE QUÍMICA</b> | <b>41</b> |
| <b>Capítulo 5 – TEORIA E PRÁTICA DA VOLUMETRIA</b>    | <b>47</b> |
| 5.1 – Ponto de Equivalência X Ponto Final             | 49        |
| 5.2 – Reações Químicas                                | 50        |
| 5.3 – Equações Químicas                               | 51        |
| 5.4 – Titulação como Método Primário                  | 52        |
| 5.5 – Classes das análises volumétricas               | 53        |
| 5.5.1 – Volumetria de Neutralização                   | 53        |
| 5.5.2 – Volumetria de Oxidação-Redução (REDOX)        | 54        |
| 5.5.3 – Volumetria de Precipitação                    | 55        |
| 5.5.4 – Volumetria de Complexação (Complexometria)    | 55        |
| 5.5.5 – Métodos Volumétricos Específicos              | 55        |
| 5.5.5.1 – Método de Mohr                              | 56        |
| 5.5.5.2 – Método de Volhard                           | 57        |
| 5.5.5.3 – Método de Fajans                            | 58        |
| 5.5.5.4 – Método de Karl Fisher                       | 59        |
| 5.5.5.5 – Método de Kjeldahl                          | 59        |
| 5.6 – Determinação do Ponto Final Equações Químicas   | 60        |
| 5.6.1 – Indicadores Visuais                           | 60        |
| 5.6.1.1 – Indicador Ácido-Base                        | 60        |

---

|                                                        |           |
|--------------------------------------------------------|-----------|
| 5.6.1.2 – Indicador de Adsorção .....                  | 61        |
| 5.6.1.3 – Indicador Fluorescente .....                 | 61        |
| 5.6.1.4 – Indicador Metalocrômico .....                | 61        |
| 5.6.1.5 – Indicador de Oxidação-Redução .....          | 61        |
| 5.6.1.6 – Indicador de Precipitação .....              | 61        |
| 5.6.1.7 – Indicador Quimiluminescente .....            | 61        |
| 5.6.2 – Detecção Instrumental do Ponto Final .....     | 62        |
| 5.7 – Instrumentos Volumétricos .....                  | 62        |
| 5.7.1 – Provetas .....                                 | 63        |
| 5.7.2 – Balões Volumétricos .....                      | 63        |
| 5.7.3 – Pipetas .....                                  | 64        |
| 5.7.4 – Buretas .....                                  | 66        |
| <b>Capítulo 6 – PARTE EXPERIMENTAL .....</b>           | <b>69</b> |
| 6.1 – Reagentes .....                                  | 71        |
| 6.2 – Material .....                                   | 73        |
| 6.3 – Procedimento .....                               | 73        |
| <b>Capítulo 7 – RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>       | <b>75</b> |
| 7.1 – Exatidão e Precisão .....                        | 77        |
| 7.2 – Redução de Escala: Relação Custo-Benefício ..... | 84        |
| <b>Capítulo 8 – CONCLUSÕES .....</b>                   | <b>91</b> |
| <b>Capítulo 9 – PERSPECTIVAS .....</b>                 | <b>95</b> |
| <b>Capítulo 10 – REFERÊNCIAS .....</b>                 | <b>99</b> |

## LISTA DE TABELAS

|                                                                                                                                                                                                             |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Tabela 1:</b> Métodos da AOAC para a determinação de compostos orgânicos por titulação.....                                                                                                              | 29 |
| <b>Tabela 2:</b> Métodos da AOAC para a determinação de íons e compostos não-orgânicos por titulação.....                                                                                                   | 33 |
| <b>Tabela 3:</b> Métodos da AOAC para a determinação de elementos por titulação.....                                                                                                                        | 35 |
| <b>Tabela 4:</b> Métodos da AOAC para a determinação de índices de acidez, basicidade, causticidade, neutralização ou umidade por titulação.....                                                            | 38 |
| <b>Tabela 5:</b> Métodos da AOAC envolvendo determinação microquímica através de titulação.....                                                                                                             | 39 |
| <b>Tabela 6:</b> Miscelânea de métodos da AOAC que envolvem titulação e não se encaixam nas classificações das tabelas 1 a 5.....                                                                           | 40 |
| <b>Tabela 7:</b> Tempo mínimo de escoamento para as pipetas de transferências.....                                                                                                                          | 65 |
| <b>Tabela 8:</b> Reagentes utilizados na realização dos experimentos.....                                                                                                                                   | 72 |
| <b>Tabela 9:</b> Volumes de calibração das pipetas dos 2 indivíduos.....                                                                                                                                    | 73 |
| <b>Tabela 10:</b> Informações sobre as titulações realizadas.....                                                                                                                                           | 74 |
| <b>Tabela 11:</b> Relação dos conjuntos de pipetas e buretas usados nas titulações.....                                                                                                                     | 74 |
| <b>Tabela 12:</b> Informações sobre os resultados obtidos nas padronizações realizadas.....                                                                                                                 | 77 |
| <b>Tabela 13:</b> Informações sobre os resultados obtidos nas titulações realizadas.....                                                                                                                    | 78 |
| <b>Tabela 14:</b> Valores de $s$ e $t$ calculados a partir das Equações 1 e 2.....                                                                                                                          | 80 |
| <b>Tabela 15:</b> Grau de Dificuldade para as titulações realizadas segundo a opinião de cada indivíduo.....                                                                                                | 82 |
| <b>Tabela 16:</b> Comparação da precisão dos dados obtida pelos conjuntos I e II em relação ao III através do teste F 95%.....                                                                              | 83 |
| <b>Tabela 17:</b> Estimativa da quantidade de reagentes usados e de resíduo líquido gerado por aluno para a padronização, em triplicata, de NaOH 0,1 mol L <sup>-1</sup> .....                              | 85 |
| <b>Tabela 18:</b> Estimativa da quantidade de reagentes usados e de resíduo líquido gerado por aluno para a titulação, em triplicata, de HCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> com NaOH 0,1 mol L <sup>-1</sup> ..... | 85 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Tabela 19:</b> Estimativa da quantidade de reagentes usados e de resíduo líquido gerado por aluno para a titulação, em triplicata, de HAc 0,1 mol L <sup>-1</sup> com NaOH 0,1 mol L <sup>-1</sup> .....                                                    | 85 |
| <b>Tabela 20:</b> Estimativa da quantidade de reagentes usados e de resíduo líquido gerado por aluno para a padronização, em triplicata, de HCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> .....                                                                                  | 86 |
| <b>Tabela 21:</b> Estimativa da quantidade de reagentes usados e de resíduo líquido gerado por aluno para a titulação, em triplicata, de NH <sub>3</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> com HCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> .....                                         | 86 |
| <b>Tabela 22:</b> Estimativa da quantidade de reagentes usados e de resíduo líquido gerado por aluno para a titulação, em triplicata, de Cl <sup>-</sup> 0,1 mol L <sup>-1</sup> com AgNO <sub>3</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> pelo método de Mohr .....       | 86 |
| <b>Tabela 23:</b> Estimativa da quantidade de reagentes usados e de resíduo líquido gerado por aluno para a titulação, em triplicata, de Cl <sup>-</sup> 0,1 mol L <sup>-1</sup> com AgNO <sub>3</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> pelo método de Fajans .....     | 87 |
| <b>Tabela 24:</b> Estimativa da quantidade de reagentes usados e de resíduo líquido gerado por aluno para a padronização, em triplicata, de Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> .....                                        | 87 |
| <b>Tabela 25:</b> Estimativa do consumo de reagentes e resíduo líquido gerado por aluno para a titulação, em triplicata, de ClO <sup>-</sup> 0,1 mol L <sup>-1</sup> com NaS <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> pelo método iodométrico ..... | 87 |
| <b>Tabela 26:</b> Estimativa do consumo de reagentes e resíduo líquido gerado por aluno para a padronização, em triplicata, de KMnO <sub>4</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> .....                                                                                 | 88 |
| <b>Tabela 27:</b> Estimativa do consumo de reagentes e resíduo líquido gerado por aluno para a titulação, em triplicata, de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> com KMnO <sub>4</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> .....                          | 88 |
| <b>Tabela 28:</b> Estimativa de custos com experimentos de volumetria para 50 alunos .....                                                                                                                                                                     | 90 |
| <b>Tabela 29:</b> Estimativa de custos de reagentes para experimentos de volumetria para 50 alunos .....                                                                                                                                                       | 90 |

## LISTA DE FIGURAS

|                                                                                                                                                                                   |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figura 1:</b> Bureta de Descroizilles.....                                                                                                                                     | 21 |
| <b>Figura 2:</b> Bureta de Gay-Lussac.....                                                                                                                                        | 21 |
| <b>Figura 3:</b> Bureta de Henry .....                                                                                                                                            | 21 |
| <b>Figura 4:</b> Bureta de Mohr .....                                                                                                                                             | 22 |
| <b>Figura 5:</b> Modelo do questionário de opinião aplicado .....                                                                                                                 | 45 |
| <b>Figura 6:</b> Esquema do manuseio recomendável de pipetas volumétricas .....                                                                                                   | 65 |
| <b>Figura 7:</b> Técnica usada em uma titulação.....                                                                                                                              | 66 |
| <b>Figura 8:</b> Leitura correta do menisco.....                                                                                                                                  | 68 |
| <b>Figura 9:</b> Relação da precisão dos indivíduos <b>A (a)</b> e <b>B (b)</b> com a seqüência cronológica de titulação para os 3 conjuntos de pipeta/bureta (I, II e III).....  | 81 |
| <b>Figura 10:</b> Relação da precisão dos indivíduos <b>A (a)</b> e <b>B (b)</b> para os 3 conjuntos de pipeta/bureta (I, II e III) com o Grau de Dificuldade das titulações..... | 82 |

## **CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO**

## INTRODUÇÃO

A Química Analítica é uma área científica que desenvolve e aplica métodos, instrumentos e estratégias para obter informações sobre a composição da matéria no espaço e no tempo. (Kellner *et al.*, 1998; Zolotov, 1994)

Embora pareça simples, a definição de Química Analítica não é algo trivial. A definição atual é fruto de uma extensa consulta à comunidade química internacional. Em 1992, por exemplo, o "*Fresenius Journal of Analytical Chemistry*" elaborou uma competição para se obter a melhor definição de Química Analítica. Algumas propostas encaminhadas à direção editorial do jornal foram posteriormente publicadas e discutidas em Edinburgo, numa reunião que envolveu o "Working Group of Analytical Chemistry of the Federation of European Chemical Societies", onde foi elaborada a atual definição. (Zolotov, 1994)

Dois aspectos são envolvidos quando se define Química Analítica: a identificação das espécies presentes e a determinação das quantidades relativas de cada uma dessas espécies. (Kellner *et al.*, 1998) A análise qualitativa compreende os ensaios que permitem ao químico identificar as espécies presentes e, eventualmente, também, seu estado de combinação numa amostra. Já a análise quantitativa compreende as técnicas e métodos para determinação das quantidades dos componentes na amostra. (Harris, 1999)

A análise quantitativa cumpriu um importante papel no desenvolvimento da Química em aspectos científicos e tecnológicos. Por exemplo, trabalhos de análise quantitativa permitiram estabelecer as massas atômicas dos elementos e conhecer a composição dos mais variados materiais de origem natural. A análise quantitativa representa, junto à indústria, um papel fundamental, já que abrange o exame de matérias-primas, o controle de materiais nas várias fases de produção, a avaliação da qualidade dos produtos, *etc.* Nos laboratórios, há constantes aplicações de análises quantitativas em matérias-primas, processos tecnológicos, melhoria dos padrões de qualidade dos produtos, *etc.* (Ohlweiler, 1982) Atualmente, análises quantitativas são realizadas com diversas técnicas e têm grande aplicação para amostras ambientais, de fármacos e de fluidos biológicos.

Titulação é o processo de adição de quantidades discretas de um dos reagentes com o uso de uma bureta no meio reacional para quantificar alguma propriedade. Quando se pretende encontrar uma concentração, a titulação é um procedimento analítico e, geralmente, são feitas medidas de volume, as titulações volumétricas, mas, em alguns casos, pode-se monitorar a variação gradual de uma outra grandeza como, a massa, as titulações gravimétricas, e a absorção da luz, as titulações espectrofotométricas. (Skoog *et al.*, 1997; Sandell e West, 1969)

Os métodos volumétricos são um grupo de procedimentos quantitativos baseados na determinação da concentração de um constituinte de uma amostra a partir de uma reação, em solução, deste com um reagente de concentração conhecida, acompanhada pela medida de quantidades discretas de solução adicionada. Genericamente, trata-se de determinar a concentração de uma espécie de interesse de uma amostra a partir do volume (ou massa) de uma solução com concentração exatamente conhecida, solução padrão, necessário para reagir quantitativamente com esta amostra em solução, solução problema. (Skoog *et al.*, 1997; Sandell e West, 1969)

A determinação da concentração de uma solução (solução problema) a partir de sua reação quantitativa com uma quantidade conhecida de uma substância que é pura (padrão primário), chama-se titulação de padronização, ou simplesmente padronização. Os padrões primários são substâncias que, além de puros e estáveis ao ar sob condições ordinárias, devem ainda possuir grande massa molar e ser de fácil obtenção, purificação e secagem. Após ter sua concentração determinada contra um padrão, a solução problema passa a ser uma solução padronizada. (Skoog *et al.*, 1997; Sandell e West., 1969)

Em português, as análises volumétricas recebem várias denominações, como titulação e volumetria (Baccan *et al.*, 2001), ou apenas titulação (Harris, 1999; Guenther, 1972; Skoog *et al.*, 2002), ou titrimetria (Jeffery *et al.*, 1992), ou volumetria e titulometria (Ohlweiler, 1982). Possivelmente, esta diversidade seja devido às traduções de termos em francês para inglês e alemão (Stephen, 1980; Szabadváry, 1966), podendo também ser entendida em função das etapas do desenvolvimento histórico dos métodos volumétricos de análise, descritas em

trabalhos sobre *titrimetry* ou *titrimetric analysis*. Volumetria e titulação são os termos mais comuns, embora também apareça em algumas traduções brasileiras o termo titrimetria, que não consta nos dicionários de língua portuguesa consultados. (Houaiss *et al.*, 2001; Ferreira, 1986)

Para tentar entender a origem do termo titulação, é preciso retornar a relatos iniciais que foram originalmente publicados em francês. O termo “*titre*” parece (Szabadváry, 1964) ter sido usado pela primeira vez em 1802, no trabalho “*Les Administrateurs – Généraux des Poudres et Salpêtres*” e estava relacionado ao grau de pureza ou qualidade de amostras de potassas (nome comum de diversos compostos que contém potássio). Atualmente, “*titre*”, em francês, significa a relação entre a massa/volume de uma substância e a massa/volume do solvente ou da solução, indicando uma unidade de concentração que, em português, corresponde ao título (Robert, 1985). As primeiras citações de “*titre*” foram traduzidas para outros idiomas como similar a “*title*” (título) e desta forma propagou-se no século XIX (Stephen, 1980; Szabadváry, 1964). O primeiro registro de uso do termo “*titration*” ocorreu em 1832, num trabalho de Gay-Lussac sobre um método para a determinação de prata a partir de uma reação com NaCl padrão em solução (Gay Lussac, 1832). Associações de “*title*” com “título”, a tradução para o português (que também indica uma unidade de concentração) podem ter originado o significado químico da palavra titulação. Vale destacar que em francês, “*titrage*” é o termo de uso atual que significa titulação, com o sentido dos procedimentos de análise química (Robert, 1985).

A volumetria tem sido usada para a realização de análises quantitativas há mais de 200 anos. Sendo tradicionalmente considerada como um método primário de análise, é muito utilizada para validar outros métodos secundários. Por não necessitar de calibração, a volumetria também é considerada como um método absoluto. (King, 1997)

A titulação também apresenta aplicações importantes em outros campos da Química, por exemplo, na determinação de funções termodinâmicas como entalpia  $\Delta H^\circ$ , entropia  $\Delta S^\circ$ , energia de Gibbs  $\Delta G^\circ$ , *etc.*, foco de estudos da Físico-Química. Para determinar tais funções é realizada a titulação termométrica. Este tipo de

titulação se aplica ainda na investigação de complexos e compostos moleculares a partir da obtenção do calor de reação e das constantes de formação dos mesmos. (Bark e Bark, 1969; Barthel, 1975)

Nos séculos XVIII e XIX, as análises químicas eram realizadas quase exclusivamente por processos gravimétricos e volumétricos. Entretanto, a partir de 1920, a análise quantitativa foi se enriquecendo com a introdução de métodos baseados na medida de propriedades físicas (ópticas, elétricas, térmicas, entre outras) com o uso de instrumentos apropriados, mais modernos que aqueles requeridos pela gravimetria e/ou volumetria. Para diferenciar, esses novos métodos passaram a ser chamados de métodos instrumentais.

Em outras palavras, métodos instrumentais seriam aqueles com uso de equipamentos elétricos para medidas. Impropriamente, esta classificação não considera os equipamentos volumétricos (tais como bureta, proveta e pipeta) e nem a balança (mesmo eletrônica) como instrumentos. No entanto, esta divisão é amplamente difundida e encontrada na literatura.

Os métodos analíticos instrumentais que surgiram apresentavam vantagens como rapidez, simplicidade, seletividade e sensibilidade; sendo alguns particularmente apropriados para a determinação de baixas concentrações da espécie de interesse ( $\mu\text{g L}^{-1}$  e, em alguns casos, até  $\text{pg L}^{-1}$ ). Com isso, estes métodos foram ganhando aceitação cada vez maior e passaram a ser introduzidos nos laboratórios de indústrias e centros de pesquisa. (Ohlweiler, 1982)

A partir de 1970, os avanços da eletrônica e da computação contribuíram ainda mais para a popularização das técnicas instrumentais, sempre em função das vantagens analíticas observadas. Paralelamente, técnicas clássicas, como a volumetria, continuaram em uso, mas sem um ritmo intenso de pesquisa ou de desenvolvimento de novas propostas, como ocorria com as técnicas instrumentais. (Beck II, 1994)

As diferentes e variadas aplicações, combinadas com a simplicidade da técnica que não requer equipamentos caros ou materiais de difícil acesso, favorecem a permanente e freqüente aplicação da volumetria. (King, 1997) Além disso, as análises volumétricas possuem excelente reprodutibilidade e sua

precisão supera muitos métodos instrumentais. (Cooper *et al.*, 1987)

A quantidade de reagentes e resíduos envolvidos em análises volumétricas pode representar um aspecto negativo nos dias de hoje; mas a redução de escala de volumes e massas utilizadas, sem comprometimento no desempenho analítico, é uma opção para contornar este problema. Além disso, o considerável tempo destinado ao preparo de soluções padrão, às padronizações de soluções secundárias e à calibração da vidraria a ser usada na volumetria é outro aspecto negativo, mas que afeta igualmente a aplicação dos métodos instrumentais. (Cooper *et al.*, 1987)

Os experimentos clássicos da Química Analítica envolvem um procedimento sem apelo tecnológico, já que não são usados equipamentos eletrônicos. Isto tenderia a causar uma desmotivação dos alunos que, em geral, apresentam um grande interesse pelos equipamentos modernos e sofisticados. Por outro lado, os experimentos de titulação envolvem o aprendizado de muitas técnicas de laboratório e de diversos conceitos químicos, o que pode “superar” a preocupação com a tecnologia e aumentar o interesse na sua realização.

## **CAPÍTULO 2:**

### **OBJETIVOS**

## OBJETIVOS

O presente trabalho teve como objetivos:

- Fazer um levantamento histórico do desenvolvimento da volumetria;
  - Verificar características dos métodos volumétricos;
  - Verificar a aplicabilidade atual destes métodos;
  - Avaliar a adequação da redução de escala nas análises volumétricas para uso em aplicações didáticas no ensino superior, visando a redução de consumo de reagentes e geração de resíduos;
  - Investigar a opinião de químicos formados e em formação, sobre a validade do estudo de métodos clássicos de análise em disciplinas de Química Analítica dos cursos de graduação, para nortear eventuais adequações de abordagens e enfoques didáticos.
-

### **CAPÍTULO 3: DESENVOLVIMENTO**

## DESENVOLVIMENTO

### 3.1 – HISTÓRICO DA ANÁLISE VOLUMÉTRICA

A história da análise volumétrica tem interessantes paralelos com o desenvolvimento teórico e experimental da Química e da indústria química.

Investigações iniciais sobre a composição de alguns materiais, como o vinagre, deram impulso para os primeiros procedimentos envolvendo princípios da análise volumétrica ainda sem fundamentação científica para os resultados.

Em épocas anteriores a Dalton, não havia base teórica para fundamentar os princípios da análise volumétrica, mas isso não impediu a disseminação da idéia de que uma dada quantidade de substância **A** sempre reagia com uma certa quantidade de substância **B**. Era uma alusão clara ao princípio da equivalência que foi aceito como fato natural sem necessidade de ser explicado com fundamentos teóricos. (Stephen, 1980) Ainda no século XVIII, Jeremias Benjamin Richter tentou estabelecer relações de proporção matemática entre as quantidades das várias substâncias envolvidas em uma reação, utilizando pela primeira vez o termo estequiometria. Porém, suas idéias não eram consideradas nos trabalhos sobre volumetria que se desenvolviam. (Beck II, 1994)

O desenvolvimento industrial no século XVIII acabou realçando a necessidade de análises rápidas e isso estimulou a criação de novos métodos envolvendo titulações que se tornaram essenciais para as indústrias. Nesta época, a análise volumétrica era principalmente usada na indústria, sem repercussão no meio científico. Foi necessário o renomado Gay-Lussac usar o método para que outros cientistas passassem a se interessar. (Szabadváry, 1966; Johansson, 1988)

De acordo com Madsen (Madsen, 1958), o ano de 1729 pode ser considerado como o marco introdutório das titulações. Neste ano, Claude Joseph Geoffroy (Geoffroy, 1729) apresentou um artigo para a Academia Francesa sobre a determinação de ácido acético no vinagre, a partir da sua reação com carbonato de potássio pulverizado. Neste procedimento, o carbonato era adicionado ao

vinagre até que não houvesse mais efervescência. Este procedimento talvez não seja uma titulação convencional, mas contém várias etapas características de titulação. Como o titulante era um sólido, esta titulação foi gravimétrica. (Stephen, 1980; Szabadváry, 1964; Johansson, 1988)

A primeira titulação volumétrica foi publicada em 1756, quando Francis Home descreveu 2 métodos, uma titulação ácido-base (de neutralização) e uma titulação de precipitação. (Home, 1756) No primeiro método, Home propôs a determinação da basicidade de cinzas de plantas a partir de sua reação com ácido nítrico. O ponto final da titulação foi determinado pelo término da efervescência e o “instrumento volumétrico” usado no procedimento descrito foi realmente muito simples: uma colher de chá. (Stephen, 1980; Johansson, 1988)

Em 1767, Willian Lewis (Lewis, 1767) rejeitou o uso colher de chá como instrumento de medida e a determinação do final da titulação por efervescência, alegando ser um efeito ambíguo. Ele descreveu o uso de um instrumento mais adequado para a determinação do volume em: *“Experiments and observations on american potashes with an easy method of determination of their respective qualities”*. Neste trabalho, Lewis determinou a qualidade de 8 amostras de KOH comercial, afirmando que: “a pureza da potassa pode ser estimada a partir de qualquer característica resultante da neutralização de um sal alcalino por um ácido, como, por exemplo, a modificação da cor de um indicador”. Então, Lewis sugeriu o uso de extratos de certos vegetais, ou de papéis neles embebidos, como indicador do fim da titulação.

Lewis foi o primeiro cientista a descrever os princípios fundamentais da titulação: introdução do uso de indicadores visuais, instrumentos de medidas mais precisos e determinação da concentração da espécie de interesse de uma amostra através da reação com um padrão. No entanto, apesar de seus esforços, estas descrições não foram bem interpretadas por seus contemporâneos e seu nome não foi lembrado como um marco para o desenvolvimento da análise volumétrica. Apesar de não ter recebido o merecido reconhecimento, o trabalho de Lewis foi essencial para diversos trabalhos posteriores, como por exemplo, em 1801 por Lampadius (Lampadius, 1801) e em 1818 por Ure (Ure, 1818), além

daqueles que permitiram a François Antoine Henri Descroizilles ser considerado o inventor da volumetria por muitos historiadores da Química. (Stephen, 1980; Johansson, 1988; Stephen, 1977; Bishop, 1972)

O uso de indicadores de pH é uma prática antiga. Foi introduzida no século XVII por Robert Boyle (Boyle, 1663) que observou que, em determinados meios, o extrato de plantas, tais como a rosa e a violeta, tornava-se vermelho e, em outros meios, azul ou verde.

Desde a descoberta de Boyle, descrita em 1663, diversos outros indicadores naturais de pH foram estudados, mas só no final do século XVIII passaram a ser utilizados nas análises volumétricas, como propunha Lewis. Nos 15 anos posteriores à publicação de Lewis, muitos químicos usaram volumetria, mas sem a consolidação dos métodos. Geralmente, só serviam para determinar variações de qualidade de produtos, o que era totalmente adequado para as necessidades industriais da época. O interesse por análises de águas minerais levou muitos químicos a aplicarem a volumetria em diversos países como Suécia, com o trabalho de T. Bergman (Bergman, 1779) e Itália, com V. A. Gioanetti (Gioanetti, 1779).

Vale destacar que entre 1782 e 1784, o químico francês Louis Bernard Guynton de Morveau publicou 3 artigos envolvendo métodos volumétricos, nos quais eram usados indicadores obtidos a partir de tornassol, cúrcuma e pau-brasil. (de Morveau, 1782; de Morveau, 1782; de Morveau, 1784) Todos os seus métodos envolviam reações de precipitação, inclusive uma proposta para determinação de cloreto usando nitrato de chumbo. Ele citou a possibilidade de usar o nitrato de prata, mas preferiu usar chumbo por razões. Pela primeira vez, a titulação envolveu medidas volumétricas e surgiu a primeira alusão a uma bureta, se a esse termo for associada à idéia de um cilindro graduado usado para titulações volumétricas. De Morveau chamou o aparato de *gasometer*. (Stephen, 1980)

Pouco avanço ocorreu desta época até o período posterior à revolução francesa, quando as dificuldades da França frente ao bloqueio inglês impulsionaram atividades produtivas, inclusive com o financiamento

governamental do trabalho de cientistas como Gay-Lussac e Descroizilles que eram empregados do governo. (Szabadváry, 1966)

No final do século XVIII, surgiu um novo tipo de titulação, envolvendo reações de oxidação-redução, a partir dos trabalhos de Descroizilles. Este empregado do governo francês, farmacêutico de formação, mas de atuação eclética, contribuiu de maneira destacada para o desenvolvimento dos métodos volumétricos, mas é um dos nomes esquecidos pela Química, como destacou Clement Duval em 1951. (Duval, 1951)

Provavelmente em 1788, Descroizilles acrescentou a titulação de óxido-redução aos já conhecidos métodos de titulação ácido-base e de precipitação. Ele desenvolveu um método para determinar a quantidade de hipoclorito em soluções usadas pelas indústrias têxteis para branquear tecidos. Adicionava-se uma pequena quantidade de ácido sulfúrico diluído e algumas gotas de azul de índigo em um recipiente graduado. Em seguida, lentamente, adicionava-se a solução de hipoclorito a ser testada, até que a coloração do meio reacional passasse de azul para verde pálido. (Beck II, 1994; Szabadváry, 1966)

Nesta época, Berthollet atuava na indústria têxtil e, provavelmente em 1788, trabalhando com Lavoisier, deve ter testado o método de Descroizilles, do qual tinha conhecimento indireto por suas atividades profissionais. (Stephen, 1980) Em 1789, Berthollet (Berthollet, 1789) publicou o método numa sequência diferente daquela criada por Descroizilles e isso gerava erros que só foram corrigidos quando Descroizilles finalmente publicou seu trabalho em 1795. (Descroizilles, 1795) Neste trabalho, apareceu a primeira descrição de um tubo de vidro graduado utilizado para a medida de volumes, chamado de *berthollimeter*. (Szabadváry, 1966) Em 1806 (Descroizilles, 1806), este aparato sofreu adaptações, passou a ser chamado de alcalímetro e era usado por Descroizilles nos métodos astutamente descritos como *berthollimetry* em suas primeiras publicações sobre titulações volumétricas. (Johansson, 1988; Bishop, 1972)

A bureta de Descroizilles funcionava de maneira análoga ao sistema de frascos e pipetas usadas por J. J. Weltr e descritas por Berthollet em 1804. (Berthollet, 1804) Neste trabalho, sobre análise de potassas, havia um

procedimento de transferir o volume de uma pipeta contendo solução de ácido sobre a solução da amostra alcalina.

Gotas da mistura resultante eram colocadas em papel de tornassol e o procedimento era concluído quando o papel tornava-se vermelho. O número de pipetadas necessárias para mudar o tornassol de azul para vermelho era dado como o resultado da análise; isto é, se tivessem sido usadas 56 pipetas, o resultado era simplesmente "*on dirait que le potasse est au titre 56*" ou seja: "o título da potassa é 56". Esta é mais uma possível explicação para a origem do termo *titration*. (Johansson, 1988)

Alguns estudiosos consideram Descroizilles como sendo o verdadeiro criador da análise volumétrica. Destaca-se sua contribuição com o desenvolvimento da bureta, que ele mesmo não chamava assim, mas que representou a introdução do senso prático da volumetria com um equipamento multiuso. (Stephen, 1980; Duval, 1951) Ele sistematizou a organização de um conjunto de métodos aparentemente diferentes numa categoria distinta que acabou elevando a volumetria a uma classe de análise quantitativa. O impulso de seu trabalho ao desenvolvimento da volumetria é refletido no intenso crescimento de publicações relacionadas nos 50 anos posteriores à publicação de seu trabalho *Notices sur les Alkalis du Commerce*, em 1806 (Descroizilles, 1806), a partir do qual a volumetria ficou estabelecida e passou a ser usada por interessados em aplicá-la como conhecimento tecnológico da época.

A última década do século XVIII foi o período de consolidação da acidimetria e alcalimetria. O início do século XIX representou um período importante para a aplicação de novas reações e introduziu o aspecto científico no desenvolvimento da análise volumétrica. (Stephen, 1980; Szabadváry, 1966)

Nesta época, apareceu o outro nome de destaque na volumetria: Joseph Gay-Lussac. Seu trabalho, dentre outras repercussões, proporcionou uma base sólida para o desenvolvimento da volumetria devido à disseminação do uso de seus métodos, que deixaram de ser aplicações industriais aproximadas para consolidarem um novo ramo específico da ciência.

Em 1829, o governo francês, que estava perdendo dinheiro devido a erros na determinação da prata que compunha as moedas, pediu a Gay-Lussac para desenvolver um método simples para a determinação de prata com um erro máximo aceitável de 0,05 %. (Szabadváry, 1966) Neste contexto, em 1832, foi publicado seu método mais famoso: a determinao de prata por titulaao de precipitaao. (Gay-Lussac, 1832) Questões de ordem economica estimularam a disseminaao do método que so posteriormente recebeu um nome específico e continua em uso até hoje. No experimento, Gay-Lussac usou um novo modelo de bureta, que representa um estágio intermediário entre o cilindro graduado de Descroizilles e a bureta moderna. Gay-Lussac foi o primeiro a notar a necessidade de corrigir os volumes de soluoes em funao de variaoes de temperatura e introduziu procedimentos análogos às calibraoes. (Szabadváry, 1966)

O primeiro registro de uso de indicador redox em volumetria (Szabadváry, 1966) ocorreu em 1835, num trabalho sobre determinaao de hipoclorito em cal clorada, com a reaao de ácido arsenioso, hexacianoferrato de potássio e nitrato de mercúrio na presença de ndigo.

Com relaao ao equipamento usado para as titulaoes, a bureta, vale apresentar um breve resumo. Em 1795 (Descroizilles, 1795), Descroizilles descreveu pela primeira vez um cilindro de vidro que seria usado para as titulaoes, inspirado em Berthollet que, por sua vez, em colaboraao com Weltr (Berthollet, 1804), detalhou em 1804 um sistema com frascos e pipetas para realizar titulaoes. Descroizilles publicou em 1806 (Descroizilles, 1806) o que pode ser considerado o protótipo da bureta (Figura 1), que foi modificado (Figura 2) por Gay-Lussac em 1835 (Gay-Lussac, 1835). Em 1846, Étienne Ossian Henry (Henry, 1846) descreveu a primeira bureta de vidro com torneira de cobre para o controle do fluxo do titulante (Figura 3). Como buretas com torneira de cobre, em geral, eram frágeis e caras, em 1855 Karl Friedrich Mohr introduziu uma pinça no lugar da torneira (Figura 4) e isso foi usado por muito tempo. (Mohr, 1855)



Figura 1: Bureta de Descroizilles (Descroizilles, 1806)



Figura 2: Bureta de Gay-Lussac (Gay-Lussac, 1835)

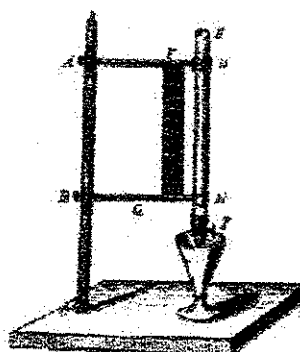


Figura 3: Bureta de Henry (Henry, 1846)



Figura 4: Bureta de Mohr (Mohr, 1855)

Sobre a inserção da volumetria em livros de Química Analítica, pode-se dizer que houve objeções de autores consagrados do século XIX. Talvez isso tenha acontecido por não estarem familiarizados com a técnica que trazia sua origem não acadêmica, fortemente associada a aplicações industriais, que davam caráter pouco exato ou nobre aos trabalhos. A segunda edição da obra de Rose, "*Handbuch der analytischen Chemie*" (Rose, 1831) trouxe, em 1831, uma breve menção a uma titulação de hipoclorito com nitrato de mercúrio II e índigo. Na obra de Fresenius "*Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse*", publicada 1841 (Fresenius, 1841), 2 métodos volumétricos foram descritos numa breve discussão sobre alcalimetria e métodos clorométricos, com observações de restrição ao seu uso e recomendação da balança para as medidas.

O primeiro livro sobre volumetria foi escrito por Karl Heinrich Schwarz e publicado em 1853 (Schwarz, 1853). A obra *Praktische Anleitung zur Maßanalysen (Titrimethode)* foi um livro pequeno, no qual o autor introduziu a palavra *Maßanalyse*, inspirado na expressão em francês *dosage à liqueur titrées*, que ainda existe em alemão e também é usada em outros idiomas e é citada como provável (embora pouco compreendida) origem para o termo "análise volumétrica". Schwarz destacou a importância da análise volumétrica para a indústria, aproveitando para contextualizar o enfoque científico da Química Analítica. (Szabadváry, 1966)

Nesta época, a volumetria ainda não parecia estar definitivamente consolidada no meio acadêmico, que relutava em propalar sua prática. Entretanto,

pouco depois da obra de Schwarz, em 1855, surgiu a primeira edição do famoso livro de Mohr: *Lehrbuch der chemisch-analytischen Titrirmethode* (Mohr, 1855), um sólido volume de 750 páginas quase que exclusivamente sobre métodos volumétricos. (Johansson, 1988)

Mohr foi outro destacado colaborador para o desenvolvimento da volumetria, além de vários outros importantes aspectos teóricos e experimentais da Química (Szabadváry, 1966), embora pouco reconhecido. Como exemplo da falta de repercussão de seu trabalho, poucos devem se lembrar que ele descobriu a lei da conservação da energia (Szabadváry, 1966). Em Química Analítica, ele introduziu, por exemplo, o uso de: cromato de potássio como indicador para a determinação de cloreto (Método de Mohr); de ácido oxálico como padrão primário para alcalimetria e de sulfato ferroso amoniacal (Sal ou Reagente de Mohr) como padrão para agentes oxidantes. (Mohr, 1855)

Mohr sistematicamente usou equações de reação e introduziu a “normalidade” para expressar a concentração das suas soluções padrão, baseando-se na massa equivalente da substância que estaria dissolvida em 1 litro de solução. Esta massa seria relacionada com o peso atômico da substância. Esta forma de expressar a concentração em termos relacionados com o peso atômico pareceu ter sido criada por Mohr em seu livro. Porém, em publicações posteriores, Mohr indicou que sabia que John Joseph Griffin foi quem originalmente introduziu o sistema de peso atômico na volumetria. (Szabadváry, 1966) Seu livro finalmente consolidou a volumetria como um sistema completo de análise e passou a ser usado como obra de referência em Química Analítica por muito tempo. Com várias versões revisadas e ampliadas, a última edição de sua obra ocorreu em 1914. Atualmente, Mohr se faz lembrar em métodos e peças de laboratório que levam seu nome e que ainda estão em uso. Sua obra concluiu um longo período da história inicial da volumetria. (Szabadváry, 1966)

Nas décadas seguintes, poucos avanços significativos das análises volumétricas foram registrados. Os métodos estabelecidos eram aplicados a uma grande variedade de amostras de maneira empírica; quando resultados corretos

eram obtidos, considerava-se o método correto, sem preocupação com a fundamentação teórica do mesmo.

Nesta época, iniciou-se o interesse pelo comportamento dos indicadores, representando um novo impulso para o desenvolvimento da volumetria no final do século XIX, com a obtenção do primeiro indicador sintético, a fenolftaleína em 1877. (Luck, 1877) Até esta época, os indicadores utilizados eram exclusivamente extratos naturais obtidos de plantas.

Em 1878, M. Miller sintetizou um novo indicador: a tropeolina (Miller, 1878) enquanto G. Lunge (Lunge, 1878) sintetizou o alaranjado de metila. Em 1893 já havia registro de 14 indicadores sintéticos. (Trommsdorff, 1893).

Na primeira década do século XX, os cientistas passaram a investigar as propriedades dos indicadores para estabelecer qual seria mais adequado para determinada titulação. (Szabadvary, 1966; Johansson, 1988; Stephen, 1977)

Uma primeira explicação do funcionamento de um indicador de pH foi dada por Wilhelm Ostwald, em 1894, em seu livro "*Die wissenschaftliche Grundlagen der analytischen Chemie*". (Ostwald, 1894) Sua explicação era simples e compreensível. "Para um corante poder ser usado como indicador, é essencial que ele tenha um caráter ácido ou básico e que apresente cores diferentes para as formas não dissociada e iônica. Não deve ser um ácido forte...". (Johansson, 1988) É importante notar que isto é muito parecido com a atual definição comum de indicadores de pH: "ácido ou base fraco que apresenta cores diferentes para as formas protonada e desprotonada". (Baccan *et al.*, 2001)

Apesar da explicação de Ostwald, ainda era difícil escolher o melhor indicador para uma determinada titulação. A disponibilidade de novos indicadores sintéticos de pH tornava a tarefa ainda mais difícil. Um passo para resolver esse problema foi dado por Salm, em 1913, com a determinação das constantes de dissociação de vários indicadores. (Salm, 1913) Neste trabalho, Salm observou que a constante de dissociação do indicador corresponde à concentração de  $H^+$  na qual o indicador está 50 % dissociado. Finalmente, passou a ser fácil escolher o indicador adequado para uma determinada titulação.

O primeiro indicador específico para titulações redox foi introduzido em 1923 por Knop. (Knop, 1923) Daí para frente vários estudos foram realizados por diversos pesquisadores, de tal forma que atualmente há disponível uma extensa lista de indicadores redox para as mais diversas aplicações. (Szabadváry, 1966)

O terceiro grupo importante de indicadores, os indicadores de adsorção, foi desenvolvido simultaneamente. A fluoresceína foi introduzida por Fajans e Hessel para determinação argentimétrica de cloreto. (Fajans e Hassel, 1923) Uma explicação mais completa sobre o mecanismo desta classe de indicadores foi dada por Schulek e Pungor em 1950. (Schulek e Pungor, 1950)

Segundo Beck II a primeira titulação condutimétrica foi apresentada em 1903, por Kuster e Gruters, que monitoraram a variação da condutividade elétrica de uma solução em função da adição de pequenos volumes de um reagente, até a quantidade suficiente para estabelecer a reação quantitativa com o outro reagente. (Beck II, 1994)

Em 1909, Sörenson (Sörenson, 1909) definiu pH como o logaritmo negativo da concentração molar dos íons hidrogênio, criando a *escala de pH*, com números que substituíam a inconveniente representação de valores com expoentes negativos da potência de 10. (Johansson, 1988) Inspirado no trabalho de Sörenson, em 1913, Hildebrand utilizou o eletrodo de hidrogênio em titulações, introduzindo assim a titulação potenciométrica. (Hildebrand, 1913)

Outro aspecto de interesse envolveu propostas para determinações volumétricas de concentrações mais baixas, com o uso de titulantes diluídos, como há muito tempo Mylius e Förster tentaram (Mylius e Förster, 1891), e a redução de dispositivo de medidas, como fizeram Pilch (Pilch, 1911) e Bang (Bang, 1922), o qual apresentou uma microbureta ainda em uso atualmente.

De acordo com Beck II, em 1914, Niels J. Bjerrum publicou um livro descrevendo como obter curvas de titulação e como calcular o erro de titulação na determinação visual do ponto final. Esta pode ser considerada a obra que estabeleceu a teoria “completa” da titulação. (Beck II, 1994)

Um dos primeiros trabalhos realizados utilizando um titulador automático foi feito por Ziegel (Ziegel, 1914), em 1914, no qual uma bureta era controlada por um

dispositivo eletromagnético. Em 1948, Lingane também descreveu um titulador automático, no qual a bureta era controlada por um pistão; este modelo é muito parecido com o modelo popular até os dias atuais nos laboratório de rotina. (Lingane, 1948)

Alfred Tingle, em 1918, investigou um método para a determinação do ponto final de uma titulação a partir do espectro de absorção do meio reacional. Desta forma, ele monitorou a absorção da luz de uma solução a medida que o titulante foi adicionado. (Tingle, 1918) Este foi o primeiro registro encontrado de uma titulação espectrofotométrica.

A titulação com base no calor de reação foi realizada pela primeira vez em 1913 por Bell e Cowell. (Bell e Cowell, 1913) O termo titulação termométrica que se propagou para designar este tipo de titulação parece ter sido introduzido por Dean e Watts aproximadamente dez anos depois. (Dean e Watts, 1924)

A titulação iodométrica proposta por Karl Fischer (Fischer, 1935), em 1935, para quantificar água residual em solventes puros, gêneros alimentícios, polímeros e numerosas outras substâncias, foi um grande sucesso que continua em uso atualmente com detecção iodométrica e eletroquímica de ponto final.

Como resultado de estudos sobre complexos, em 1946 Gerold Schwarzenbach desenvolveu a complexometria, com a descrição de uma titulação de cálcio e magnésio com EDTA e introduziu a murexida como o primeiro indicador metalocrômico. (Schwarzenbach *et al.*, 1946) Os métodos complexométricos tornaram-se muito importantes na indústria, com intenso desenvolvimento de trabalhos envolvendo o EDTA. (Szabadváry, 1966)

Retomando as idéias do início do século XVIII, Gottlieb desenvolveu um método de análise titulométrico, no qual o indicador é uma substância capaz de reagir com o titulado desprendendo um ou mais gases. Neste método, denominado de titulação gasométrica, observava-se a modificação da pressão ou do volume do sistema fechado acima da solução titulada ocasionada pela adição de certo volume de titulante. (Gottlieb, 1955)

As inovações já apresentadas, principalmente os indicadores sintéticos de pH e os indicadores redox, foram grandes marcos para o desenvolvimento da

volumetria, que tornou-se um campo de pesquisa muito produtivo. Szabadváry considera provável que metade das publicações em Química Analítica de 1900 a 1965 envolvem análise volumétrica. (Szabadváry, 1966)

Por volta de 1975, surgiram os métodos de análise por injeção em fluxo, FIA (do inglês: *flow injection analysis*), dos trabalhos de Ruzicka e Hansen (Ruzicka e Hansen, 1975) na Dinamarca, e do grupo de Stewart (Stewart *et al.*, 1976) nos Estados Unidos. Logo depois, a volumetria recebeu novo enfoque com a adaptação dos sistemas FIA para trabalhos com titulação, com os trabalhos de Abicht (Abicht, 1980) e do grupo de Toth. (Toth *et al.*, 1980) Sistemas FIA envolvendo titulação também foram bastante aplicados por pesquisadores brasileiros do Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo (CENA-USP), como por exemplo no trabalho de Korn e colaboradores (Korn *et al.*, 1995), que empregaram detecção espectrofotométrica para a determinação do ponto final da titulação em fluxo.

Desde então, com exceção da titulação em fluxo desenvolvida em trabalhos como os de Pasquini e Cunha (Pasquini e Cunha, 1995; Cunha e Pasquini, 1992), pouco avanço foi acrescentado à volumetria.

Merece destaque a menor titulação descrita, realizada por Gratz e Yi em 1993 (Gratz e Yi, 1993): 29 fmol de  $\text{HNO}_3$  em uma gota de 1,9 pL de água sob uma camada de heptano em uma placa de Petri, utilizando uma solução de KOH liberada por difusão da ponta de tubo capilar de 1  $\mu\text{m}$  de diâmetro. Uma mistura de indicadores azul de bromotimol e púrpura de bromocresol foi utilizada e o ponto final foi observado por um microscópio acoplado a uma câmera de vídeo.

Atualmente, nota-se que tem havido interesse em estudos para a minimização dos resíduos químicos de volumetria, gerados em laboratório de ensino, como por exemplo, nos trabalhos recentes dos grupos de Micaroni (Micaroni *et al.*, 2000) e Cadore (Cadore *et al.*, 2000).

### 3.2 – USOS OFICIAIS DA ANÁLISE VOLUMÉTRICA

Métodos oficiais de análise correspondem a um conjunto de métodos que já foram testados por muitos analistas e são considerados por uma comunidade científica específica os mais adequados para determinadas análises. Ou seja, os métodos oficiais são aqueles que fornecem resultados rápidos, seletivos e específicos (sensíveis). Geralmente, eles permanecem em uso até que seja estabelecido um novo método que envolva instrumentos mais avançados e/ou forneça resultados mais confiáveis. (Watson, 1994)

A AOAC (Association of Official Analytical Chemists) é uma organização internacional reconhecida pelos seus 120 anos de experiência em validar e em aprovar métodos para análises de alimentos, medicamentos e produtos agrícolas. Devido a este reconhecimento e por se tratar de uma coleção exclusiva de métodos de análise química, optou-se por se focalizar este levantamento de dados no conteúdo da 16ª Edição dos Métodos Oficiais de Análises da AOAC, de 1997, para indicar a aplicabilidade atual da volumetria. Esta edição possui um conjunto de 2036 métodos, sendo que nem todos estão descritos na íntegra; muitos têm como referência os métodos de edições anteriores. (AOAC International, 1997)

Foram investigados todos os métodos descritos nesta obra que utilizam a volumetria como etapa final e conclusiva das análises. Só foram considerados os métodos com a descrição completa da etapa de determinação ou com indicação, nesta edição, de que a determinação é feita por titulação.

Foram identificados 336 métodos nos quais a quantificação da espécie de interesse é feita por titulação volumétrica, o que corresponde a 17 % dos métodos. Estes métodos podem ser classificados de acordo com características comuns dos materiais analisados. Para apresentar essa classificação, as informações foram organizadas na forma de tabelas, a saber: determinação de compostos orgânicos (Tabela 1); determinação de íons e compostos não-orgânicos (Tabela 2); determinação de elementos (Tabela 3); determinação de índices de acidez, basicidade, causticidade, neutralização ou umidade (Tabela 4); determinações microquímicas, para espécie de interesse em concentrações da ordem de  $\mu\text{g L}^{-1}$

ou  $\mu\text{g kg}^{-1}$  (Tabela 5) e um conjunto de métodos que não se adequaram a nenhuma das classes anteriores (Tabela 6).

Tabela 1: Métodos da AOAC para a determinação de compostos orgânicos por titulação (AOAC International, 1997)

| Composto               | Características Específicas | Matriz                                        | Nº do Método |
|------------------------|-----------------------------|-----------------------------------------------|--------------|
| $\alpha$ -amilase      | —                           | Malte                                         | 955.22       |
| Acetaldeído            | —                           | Vegetais Congelados                           | 956.06       |
| Ácido Ascórbico        | —<br>-----<br>Reduzido      | Preparados Vitamínicos                        | 967.21       |
|                        |                             | Sucos                                         | 967.21       |
|                        |                             | Alimento Infantil a Base de Leite             | 985.33       |
| Ácido Benzoico         | —                           | Alimentos                                     | 963.19       |
|                        |                             | Medicamentos                                  | 945.98       |
| Ácido Butírico         | —                           | Gordura                                       | 956.04       |
|                        |                             | Manteiga                                      | 960.31       |
| Ácido Ditioglicólico   | —                           | Produtos para Tratamento de Permanente à Frio | 970.62       |
| Ácido Fólico           | —                           | Preparados Vitamínicos                        | 944.12       |
| Ácido Graxo            | —                           | Grãos                                         | 939.05       |
| Ácido Graxo            | Insolúvel em Água           | Manteiga                                      | 960.31       |
|                        | Livre                       | Oleos Crus                                    | 940.28       |
|                        |                             | Oleos Refinados                               | 940.28       |
| Ácido Maléico          | Inativo                     | Derivados de Frutas                           | 945.07       |
|                        |                             | Frutas                                        | 945.07       |
|                        | Levógero                    | Derivados de Frutas                           | 945.07       |
|                        |                             | Frutas                                        | 945.07       |
| Ácido Mandélico        | —                           | Medicamentos                                  | 939.16       |
| Ácido Monocloroacético | —                           | Bebidas não Alcoólicas                        | 942.10       |
|                        |                             | Vinhos                                        | 942.10       |
| Ácido Nicotínico       | —                           | Preparados Vitamínicos                        | 944.13       |
| Ácido Pantatônico      | —                           | Preparados Vitamínicos                        | 945.74       |
| Ácido Salicílico       | —                           | Loções Capilares                              | 945.72       |
|                        |                             | Medicamentos                                  | 945.98       |
| Ácido Succínico        | —                           | Ovos                                          | 948.14       |
| Ácido Tartárico        | Livre                       | Fermentos em Pó                               | 930.16       |
|                        |                             | Tartarato em Pó                               | 940.05       |
|                        |                             | Vinhos                                        | 920.69       |
| Açúcar                 | —<br>-----<br>Invertido     | Farinha de Trigo                              | 939.03       |
|                        |                             | Açúcares                                      | 923.09       |
|                        |                             |                                               | 945.58       |

| Composto          | Características Específicas | Matriz                        | Nº do Método |
|-------------------|-----------------------------|-------------------------------|--------------|
| Açúcar            | Invertido                   | Melaços                       | 968.28       |
|                   |                             |                               | 970.58       |
|                   | Redutor                     | Xaropes                       | 923.09       |
|                   |                             | Mei                           | 945.58       |
|                   |                             | Derivados do Bordo (Maple)    | 920.183      |
| Alcalóide         | Total como Nicotina         | Tabaco                        | 920.190      |
| Alcalóide de ópio | —                           | Medicamentos                  | 960.08       |
| Álcool            | —                           | Vinhos                        | 961.18       |
| Aldeído           | —                           | Bebidas Alcoólicas Destiladas | 969.12       |
|                   |                             |                               | 950.05       |
|                   |                             |                               | 972.08       |
|                   |                             |                               | 972.09       |
|                   |                             | Cordiais                      | 940.07       |
|                   |                             | Licores                       | 940.07       |
|                   |                             | Óleo de Laranja               | 921.07       |
|                   |                             | Óleo de Limão                 | 955.32       |
|                   | Livre                       | Vinhos                        | 955.38       |
| Alletrin          | Comercial                   | Pesticidas                    | 967.10       |
| Amido             | —                           | Carnes                        | 953.05       |
|                   |                             | Plantas                       | 958.06       |
|                   |                             | Temperos                      | 948.02       |
| Aminotriazol      | —                           | Pesticidas                    | 950.55       |
| Anfetamina        | —                           | Medicamentos                  | 967.06       |
| Arabinose         | —                           | Açúcares                      | 954.13       |
| Carbromal         | —                           | Medicamentos                  | 950.57       |
| Caseína           | —                           | Leite Modificado              | 943.07       |
|                   |                             | Leite Modificado Achocolatado | 941.06       |
| Catalase          | —                           | Vegetais Congelados           | 941.06       |
| Cloramina T       | —                           | Pesticidas                    | 947.11       |
| Clorofórmio       | —                           | Medicamentos                  | 935.10       |
| Cobalamina        | —                           | Preparados Vitamínicos        | 929.10       |
| Colesterol        | —                           | Ovos                          | 952.20       |
| Dalapon           | —                           | Pesticidas                    | 941.09       |
| Diacetilmorfina   | —                           | Comprimidos                   | 962.06       |
| Dodine            | —                           | Pesticidas                    | 921.13       |
| Esqualeno         | —                           | Gorduras                      | 970.07       |
|                   |                             | Óleos                         | 943.04       |

| Composto                 | Características Específicas | Matriz                              | Nº do Método |
|--------------------------|-----------------------------|-------------------------------------|--------------|
| Éster                    | —<br>Volátil                | Bebidas Alcoólicas Destiladas       | 950.05       |
|                          |                             | Óleo de Limão                       | 955.33       |
|                          |                             | Cordiais                            | 940.07       |
|                          |                             | Licores                             | 940.07       |
| Estricnina               | —                           | Medicamentos Líquidos               | 920.211      |
| Etilcarbonato de Quinina | —                           | Medicamentos                        | 947.15       |
| Fenazopiridina           | —                           | Comprimidos                         | 938.14       |
| Fentin                   | —                           | Pesticidas                          | 979.02       |
| Formaldeído              | —                           | Desinfetantes para Sementes         | 931.03       |
|                          |                             | Pesticidas                          | 897.01       |
|                          |                             |                                     | 898.01       |
| Frutose                  | —                           | Açúcares                            | 932.15       |
|                          |                             |                                     | 935.63       |
|                          |                             | Xaropes                             | 932.15       |
|                          |                             |                                     | 935.63       |
| Galactose                | —                           | Açúcares                            | 950.57       |
|                          |                             | Xaropes                             | 950.57       |
| Glicerol                 | —                           | Cremes para Clarear Manchas de Pele | 942.22       |
|                          |                             | Ovos                                | 948.13       |
| Glicose                  | —                           | Açúcares                            | 935.62       |
|                          |                             |                                     | 959.11       |
|                          |                             | Xaropes                             | 935.62       |
|                          |                             |                                     | 959.11       |
| Glutamato Monossódico    | —                           | Alimentos                           | 970.37       |
| Guaiacol                 | —                           | Medicamentos                        | 938.15       |
| Hexaresorcinol           | —                           | Medicamentos                        | 933.10       |
| Isopropanol              | —                           | Aromatizantes de Laranja            | 952.07       |
|                          |                             | Aromatizantes de Limão              | 952.07       |
|                          |                             | Extratos de Limão                   | 942.02       |
| Lactose                  | —                           | Açúcares                            | 935.65       |
|                          |                             | Pães                                | 952.05       |
|                          |                             | Xaropes                             | 935.65       |
| Maltose                  | —                           | Açúcares                            | 935.64       |
|                          |                             | Xaropes                             | 935.64       |
| Metanamina               | —                           | Comprimidos                         | 920.210      |
|                          |                             | Desodorantes                        | 952.16       |

| Composto           | Características Específicas | Matriz                           | Nº do Método |
|--------------------|-----------------------------|----------------------------------|--------------|
| Metanol            | —                           | Extrato de Baunilha              | 920.132      |
| Monoglicerídeo     | —                           | Concentrados de Monoglicerídeos  | 966.18       |
| Nicotinamida       | —                           | Preparados Vitamínicos           | 944.13       |
| Óleo               | Recuperável                 | Derivados de Frutas              | 968.20       |
|                    |                             | Frutas                           | 968.20       |
| Óleo de Quenopódio | —                           | Medicamentos                     | 931.14       |
| Pamaquina          | —                           | Medicamentos                     | 947.16       |
| Paration           | —                           | Pesticidas                       | 978.08       |
| Peroxidase         | —                           | Vegetais Congelados              | 963.27       |
| Propilenoglicol    | —                           | Extrato de Baunilha              | 947.09       |
| Proteínas          | —                           | Açúcares Fermentados             | 945.23       |
|                    |                             | Cervejas                         | 920.53       |
|                    |                             | Derivados de Frutas              | 950.152      |
|                    |                             | Farinha de Trigo                 | 920.87       |
|                    |                             | Grãos                            | 979.09       |
|                    |                             | Leite Achocolatado               | 939.02       |
|                    |                             | Leite em Pó                      | 930.29       |
|                    |                             | Macarrão                         | 930.25       |
|                    |                             | Malte                            | 950.09       |
|                    |                             | Pães                             | 950.36       |
|                    |                             | Sobremesas Congeladas            | 930.33       |
|                    |                             | Sorvetes                         | 930.33       |
|                    |                             | Xaropes                          | 945.23       |
|                    |                             | Derivados de Castanhas           | 950.48       |
|                    |                             | Castanhas                        | 950.48       |
|                    |                             | Comida para Animais de Estimação | 954.01       |
|                    |                             |                                  | 976.05       |
|                    |                             |                                  | 984.13       |
|                    |                             |                                  | 988.05       |
|                    |                             | Ração Animal                     | 954.01       |
|                    |                             |                                  | 976.05       |
|                    |                             |                                  | 984.13       |
|                    |                             |                                  | 988.05       |
|                    | Com Prata                   | Medicamentos                     | 925.58       |
| Quinacrina         | —                           | Medicamentos                     | 944.15       |
| Resorcinol         | —                           | Loções Capilares                 | 942.21       |
| Riboflavina        | —                           | Preparados Vitamínicos           | 940.33       |

| Composto                  | Características Específicas | Matriz                                        | Nº do Método |
|---------------------------|-----------------------------|-----------------------------------------------|--------------|
| Sulfato de Oxiquinolina   | —                           | Medicamentos                                  | 945.97       |
| Tanino                    | —                           | Alho                                          | 955.35       |
|                           |                             | Pimenta-da-Jamaica                            | 955.35       |
| Tártaro                   | —                           | Tartarato em Pó                               | 940.05       |
| Tetraetildifosfato (TEPP) | —                           | Pesticidas                                    | 949.06       |
| Timol                     | —                           | Anti-sépticos                                 | 930.43       |
|                           |                             | Medicamentos                                  | 929.12       |
| Tiocianato Orgânico       | —                           | Pulverizador Anti-moscas                      | 951.02       |
|                           |                             | Sprays Anti-moscas                            | 951.02       |
| Tioglicolato              | —                           | Produtos para Tratamento de Permanente à Frio | 952.19       |
| Tricloroacetato de Sódio  | —                           | Pesticidas                                    | 962.08       |
| Xilose                    | —                           | Açúcares                                      | 950.57       |
|                           |                             | Xaropes                                       | 950.57       |

Tabela 2: Métodos da AOAC para a determinação de íons e compostos não-orgânicos por titulação. (AOAC International, 1997)

| Composto           | Características Específicas | Matriz                  | Nº do Método |
|--------------------|-----------------------------|-------------------------|--------------|
| Ácido Bórico       | —                           | Alimentos               | 970.34       |
| Ácido Cianídrico   | —                           | Extratos de Amêndoas    | 920.144      |
|                    |                             | Feijões                 | 915.03       |
|                    |                             | Ração Animal            | 970.11       |
| Ácido Sulfuroso    | —                           | Alimentos               | 962.16       |
|                    | Livre                       | Carnes                  | 892.02       |
| Ácidos             | Voláteis                    | Óleos                   | 925.41       |
|                    |                             | Gorduras                | 925.41       |
| Água               | Livre                       | Fertilizantes           | 972.01       |
|                    | —                           | Vegetais Desidratados   | 967.19       |
| Amônio Quaternário | —                           | Conservantes Comerciais | 952.12       |
| Arsenato de Chumbo | —                           | Pesticidas              | 920.17       |
|                    |                             |                         | 920.18       |
|                    |                             |                         | 920.19       |
|                    |                             |                         | 920.20       |

| Composto             | Características Específicas | Matriz                                    | Nº do Método |
|----------------------|-----------------------------|-------------------------------------------|--------------|
| Azul de Metileno     | —                           | Medicamentos                              | 923.11       |
| Bicarbonato          | —                           | Água                                      | 920.194      |
| Brometo de Potássio  | Efervescente com Cafeína    | Preparados Vitamínicos                    | 938.13       |
| Carbonato            | —                           | Água                                      | 920.194      |
|                      |                             | potassa (KOH)                             | 911.01       |
| Cloreto              | —                           | Água                                      | 973.15       |
|                      |                             | Alimentos Infantis a Base de Leite        | 986.26       |
|                      |                             | Bebidas Alcoólicas Destiladas             | 966.09       |
|                      |                             | Corantes Aditivos Solúveis em Água        | 980.25       |
|                      |                             | Mostardas Preparadas                      | 941.13       |
|                      |                             | Plantas                                   | 915.01       |
|                      |                             |                                           | 935.05       |
|                      |                             | Queijos                                   | 935.43       |
|                      |                             |                                           | 983.14       |
|                      |                             | Tabaco                                    | 963.05       |
|                      |                             | Venenos                                   | 973.10       |
|                      |                             | Vinhos                                    | 966.10       |
|                      | Disponível                  | Hipoclorito de Cálcio e outros Alvejantes | 935.09       |
|                      | Solúvel                     | Ração Animal                              | 943.01       |
|                      |                             |                                           | 969.10       |
| Cloreto de Sódio     | —                           | Derivados de Nozes                        | 950.52       |
|                      |                             | Nozes                                     | 950.52       |
|                      |                             | Vegetais Enlatados                        | 971.27       |
| Cloreto Mercuroso    | —                           | Comprimidos                               | 927.11       |
|                      |                             | Pomadas                                   | 931.12       |
| Dióxido de Carbono   | —                           | Vinhos                                    | 960.21       |
|                      |                             |                                           | 988.07       |
| Heptacloro           | —                           | Pesticidas                                | 962.07       |
| Hidróxido de Sódio   | —                           | Potassa (KOH)                             | 911.01       |
| Hipocloreto de Sódio | Solução                     | Pesticidas                                | 935.07       |
|                      |                             |                                           | 935.08       |
| Iodeto Mercuroso     | —                           | Comprimidos                               | 929.11       |
| Nitritos             | —                           | Produtos para Branqueamento               | 964.13       |

| Composto                   | Características Específicas | Matriz                 | Nº do Método |
|----------------------------|-----------------------------|------------------------|--------------|
| Sal                        |                             | Manteiga               | 960.29       |
| Sais de Amônio Quaternário | —                           | Compostos de Amônio    | 960.14       |
| Sílica                     | —                           | Materiais para Calagem | 963.02       |
| Sulfetos                   | —                           | Pó para Depilação      | 940.32       |
| Sulfeto de Hidrogênio      | —                           | Água                   | 926.15       |
| Uréia                      | —                           | Fertilizantes          | 959.03       |
|                            |                             | Desodorantes           | 951.06       |
|                            |                             | Ração Animal           | 941.04       |

Tabela 3: Métodos da AOAC para a determinação de elementos por titulação. (AOAC International, 1997)

| Elemento      | Características Específicas | Matriz                 | Nº do Método |
|---------------|-----------------------------|------------------------|--------------|
| Arsênio (As)  | —                           | Cacodilato de Sódio    | 926.16       |
|               | Solúvel em Água             | Plantas                | 930.06       |
|               |                             | Pesticidas             | 922.03       |
|               |                             |                        | 924.04       |
|               | Total                       |                        | 952.02       |
| Alumínio (Al) | —                           | Plantas                | 928.03       |
| Bário (Ba)    | —                           | Água                   | 920.201      |
| Boro (B)      | Solúvel em Ácido            | Fertilizantes          | 949.02       |
|               | Solúvel em Água             |                        | 949.03       |
| Cálcio (Ca)   | Solúvel em Ácido            | Fertilizantes          | 945.03       |
|               |                             |                        | 965.10       |
|               | —                           | Carne Bovina           | 983.19       |
|               |                             | Carne de Frango        | 983.19       |
| Cálcio (Ca)   | —                           | Cerveja                | 976.09       |
|               |                             |                        | 976.10       |
|               |                             | Farinha de Trigo       | 944.03       |
|               |                             | Materiais para Calagem | 962.01       |
|               |                             | Medicamentos           | 967.30       |
|               |                             | Plantas                | 910.01       |
|               |                             |                        | 921.01       |
|               |                             | Preparados Vitamínicos | 949.14       |

| Elemento     | Características Específicas | Matriz                                       | Nº do Método |
|--------------|-----------------------------|----------------------------------------------|--------------|
| Cálcio (Ca)  | —                           | Ração Animal                                 | 935.13       |
|              |                             |                                              | 927.02       |
|              |                             | Vegetais Enlatados                           | 968.31       |
| Chumbo (Pb)  | Nº de Wichman               | Extrato de Baunilha                          | 968.15       |
| Cloro (Cl)   | —                           | Farinha de Gordura                           | 939.04       |
|              | Como Cloreto de Sódio       | Carne                                        | 935.47       |
|              |                             | Frutos do Mar                                | 937.09       |
|              | Solúvel em Água             | Fertilizantes                                | 928.02       |
|              | Total                       | Clordane Comercial                           | 962.05       |
|              |                             | Pesticidas                                   | 962.05       |
| Cobre (Cu)   | —                           | Fertilizantes                                | 941.01       |
|              |                             |                                              | 942.02       |
|              |                             | Pesticidas                                   | 922.05       |
|              |                             | Pesticidas, base $\text{CuCO}_3$             | 920.24       |
|              |                             | Pesticidas, base Naftalato de Cobre          | 964.03       |
| Enxofre (S)  | Como Sulfeto                | Silicatos de Cálcio em Resíduos Metalúrgicos | 948.01       |
|              | Como Tiosulfato             | Cal Sulforada em Solução                     | 920.32       |
|              |                             | Cal Sulforada Seca                           | 920.32       |
| Estanho (Sn) | —                           | Alimentos                                    | 912.02       |
| Ferro (Fe)   | —                           | Água                                         | 920.197      |
|              |                             | Fertilizantes                                | 967.01       |
|              |                             | Plantas                                      | 928.03       |
|              |                             |                                              | 936.02       |
| Flúor (F)    | —                           | Preparados Vitaminicos                       | 949.14       |
|              | Como Fluorsilicato de Sódio | Alimentos                                    | 944.08       |
|              |                             | Pesticidas                                   | 945.05       |
| Fósforo (P)  | Total                       | Pesticidas                                   | 921.04       |
|              | —                           | Carnes                                       | 969.31       |
|              |                             | Derivados de Frutas                          | 942.14       |
|              |                             | Frutas                                       | 942.14       |
|              |                             | Ovos                                         | 931.06       |
|              |                             | Preparados Vitaminicos                       | 949.14       |
|              |                             | Ração Animal                                 | 964.06       |

| Elemento       | Características Específicas | Matriz                                                               | Nº do Método |
|----------------|-----------------------------|----------------------------------------------------------------------|--------------|
| Fósforo (P)    | Disponível                  | Fertilizantes                                                        | 960.03       |
|                | Insolúvel em Citrato        |                                                                      | 963.03       |
|                | Solúvel em Água             |                                                                      | 962.04       |
|                | Total                       |                                                                      | 969.02       |
|                |                             | Extratos de Carne e Similares                                        | 920.155      |
| Iodo (I)       | —                           | Medicamentos                                                         | 932.21       |
|                |                             | Pomadas                                                              | 941.21       |
| Magnésio (Mg)  | —                           | Materiais para Calagem                                               | 962.01       |
|                |                             | Medicamentos                                                         | 967.30       |
|                | Solúvel em Ácido            | Fertilizantes                                                        | 940.01       |
|                |                             |                                                                      | 964.01       |
|                | Solúvel em Água             |                                                                      | 937.02       |
| Mercúrio (Hg)  | —                           | Desinfetantes de Sementes a base de Compostos Orgânicos com Mercúrio | 971.04       |
|                |                             | Pomadas a base de Mercúrio                                           | 935.67       |
|                |                             | Pomadas a base de Nitratos                                           | 957.20       |
| Nitrogênio (N) | —                           | Açúcares                                                             | 920.176      |
|                |                             |                                                                      | 945.65       |
|                |                             | Carnes                                                               | 928.08       |
|                |                             | Cerveja não fermentada                                               | 950.10       |
|                |                             | Creme de Leite                                                       | 920.109      |
|                |                             | Derivados do Cacau                                                   | 970.22       |
|                |                             | Extratos de Carne e Similares                                        | 920.155      |
|                |                             | Extrato Etéreo não Volátil de Pimenta                                | 920.166      |
|                |                             | Frutos do Mar                                                        | 940.25       |
|                |                             | Gelatinas                                                            | 935.46       |
|                |                             | Leite                                                                | 991.20       |
|                |                             | Mel                                                                  | 962.18       |
|                |                             | Melaços                                                              | 969.37       |
|                |                             | Misturas para Sobremesa com amido                                    | 945.56       |
|                |                             | Mostardas Preparadas                                                 | 920.173      |
|                |                             | Ovos                                                                 | 925.31       |
|                |                             | Queijos                                                              | 920.125      |
|                |                             | Tabaco                                                               | 959.04       |
|                |                             | Temperos                                                             | 935.58       |
|                |                             |                                                                      | 920.165      |
|                |                             | Vinhos                                                               | 920.70       |
|                |                             | Xaropes de Milho                                                     | 945.65       |
|                |                             | Xaropes                                                              | 920.176      |

| Elemento       | Características Específicas        | Matriz        | Nº do Método |
|----------------|------------------------------------|---------------|--------------|
| Nitrogênio (N) | Amoniacal                          | Água          | 973.49       |
|                |                                    | Fertilizantes | 920.04       |
|                |                                    | Ração Animal  | 941.04       |
|                | Não Protéico                       | Leite Bruto   | 991.21       |
|                |                                    | Leite         | 991.22       |
|                | Protéico                           | Leite         | 991.23       |
|                | Solúvel em Água e em Albumina Crua | Ovos          | 932.08       |
|                |                                    | Água          | 973.48       |
|                | Total                              | Fertilizantes | 955.04       |
|                |                                    | Fertilizantes | 970.02       |
|                |                                    | Fertilizantes | 978.02       |
|                |                                    | Plantas       | 978.04       |
| Oxigênio (O)   | Dissolvido                         | Água          | 973.45       |
| Potássio (K)   | —                                  | Fertilizantes | 958.02       |
|                |                                    | Fertilizantes | 969.04       |
| Selênio (Se)   | —                                  | Alimentos     | 939.09       |

Tabela 4: Métodos da AOAC para a determinar índices de acidez, basicidade, causticidade, neutralização ou umidade por titulação. (AOAC International, 1997)

| Índice | Características Específicas | Matriz                          | Nº do Método |
|--------|-----------------------------|---------------------------------|--------------|
| Acidez | —                           | Açúcares                        | 945.64       |
|        |                             | Açúcares Fermentados            | 945.26       |
|        |                             | Água                            | 973.42       |
|        |                             | Bebidas Alcoólicas Destiladas   | 945.08       |
|        |                             | Bebidas não-Alcoólicas          | 950.15       |
|        |                             | Café Torrado                    | 920.92       |
|        |                             | Cervejas                        | 950.07       |
|        |                             | Cordiais                        | 940.15       |
|        |                             | Creme do Leite (Natural)        | 969.17       |
|        |                             | Extratos Etéreos de Ovos        | 927.08       |
|        |                             | Leite                           | 947.05       |
|        |                             | Licores                         | 940.15       |
|        |                             | Medicamentos a Base de Traganth | 912.03       |
|        |                             | Mel                             | 962.19       |
|        |                             | Mostardas Preparadas            | 920.174      |
|        |                             | Queijos                         | 920.174      |
|        |                             | Xaropes                         | 945.26       |
|        |                             | Xaropes de Milho                | 945.64       |

| Índice        | Características Específicas | Matriz                                      | Nº do Método |
|---------------|-----------------------------|---------------------------------------------|--------------|
| Acidez        | Como SO <sub>2</sub>        | Vinhos                                      | 940.19       |
|               |                             |                                             | 978.12       |
|               | Como Lactose                | Mel                                         | 962.19       |
|               | Livre                       | Mel                                         | 962.19       |
|               | Titulável                   | Derivados de Frutas                         | 942.15       |
|               |                             | Vinhos                                      | 962.12       |
|               |                             | Xarope de Milho                             | 984.24       |
|               | Volátil                     | Vinhos                                      | 964.08       |
| Basicidade    | —                           | Água                                        | 973.43       |
|               |                             | Cinzas do Cacau                             | 975.11       |
|               |                             | Cinzas do Leite Desnatado                   | 941.70       |
|               |                             | Cinzas do Vinho                             | 920.68       |
| Causticidade  | —                           | Materiais para Calagem                      | 928.01       |
| Neutralização | —                           | Fermentos Químicos                          | 950.03       |
|               |                             | Fosfato de Alumínio                         | 976.07       |
|               |                             | Fosfato de Sódio                            | 976.07       |
|               |                             | Materiais para Calagem                      | 955.01       |
|               |                             | CaSiO <sub>4</sub> em resíduos metalúrgicos | 944.01       |
| Umidade       | —                           | Derivados do cacau                          | 977.10       |
|               |                             | Comidas Enlatadas para Animais              | 991.02       |
|               |                             | Gorduras e óleos                            | 984.20       |
|               |                             | Melaços                                     | 966.20       |

Tabela 5: Métodos da AOAC envolvendo determinação microquímica através de titulação. (AOAC International, 1997)

| Ion / Elemento | Nº do Método |
|----------------|--------------|
| Fluoreto       | 961.16       |
| Grupos Alcóxi  | 956.07       |
| Enxofre        | 952.25       |
|                | 952.26       |

Tabela 6: Miscelânea de métodos da AOAC que envolvem titulação e não se encaixam nas classificações das tabelas 1 a 5. (AOAC International, 1997)

| Matriz                             | Determinação                        | Nº do Método |
|------------------------------------|-------------------------------------|--------------|
| Ácido Clorídrico (solução)         | Padronização                        | 963.15       |
| Água                               | Demanda Química de Oxigênio         | 973.46       |
|                                    | Dureza                              | 973.52       |
| Brometo de Potássio (solução)      | Padronização                        | 947.13       |
| Corante Aditivado                  | Amarelo Martius                     | 950.74       |
|                                    | Total de Corantes                   | 950.61       |
| Dicromato de Potássio (solução)    | Padronização                        | 949.13       |
| Gordura                            | Índice de absorção do Iodo          | 920.158      |
|                                    |                                     | 920.159      |
|                                    |                                     | 933.20       |
|                                    | Índice de Peróxido                  | 965.33       |
|                                    | Nº de Saponificação                 | 920.160      |
| Hidróxido de Sódio (solução)       | Padronização                        | 936.16       |
| Iodo (solução)                     | Padronização                        | 939.13       |
| Medicamentos                       | Extratos Alergênicos                | 982.38       |
| Melaço                             | Substância Redutora Não Fermentável | 948.23       |
| Nitrato de Prata (solução)         | Padronização                        | 941.18       |
| Óleo                               | Índice de absorção do Iodo          | 920.158      |
|                                    |                                     | 920.159      |
|                                    |                                     | 933.20       |
|                                    | Índice de Peróxido                  | 965.33       |
|                                    | Nº de Saponificação                 | 920.160      |
| Papaína                            | Atividade Proteolítica              | 935.44       |
| Permanganato                       | Nº de Oxidação                      | 944.10       |
| Permanganato de Potássio (solução) | Padronização                        | 940.35       |
| Preparado Vitamínico               | Teor de Vitamina                    | 960.46       |
| Tiocianato de Amônio (solução)     | Padronização                        | 946.26       |
| Tiocianato de Potássio (solução)   | Padronização                        | 946.26       |
| Tiosulfato de Sódio (solução)      | Padronização                        | 942.27       |
| Tricloreto de titânio (solução)    | Padronização                        | 948.28       |
| Turfa                              | Capacidade de Troca Iônica          | 973.09       |

**CAPÍTULO 4:**  
**A VOLUMETRIA NO ENSINO DE QUÍMICA**

## A VOLUMETRIA NO ENSINO DE QUÍMICA

Os métodos volumétricos são de inegável valor para a indústria e seu conhecimento é essencial para o aprendizado de técnica instrumental moderna. (Rossi, 2000) Não são métodos complicados, mas também não são tão triviais. Para a sua execução com compreensão dos fenômenos envolvidos é necessário um conhecimento de química fundamental, informações sobre técnicas de laboratório e alguma prática na realização de diversas atividades simultânea no laboratório. (Jacobsen *et al.*, 1995; Moore e Holmes, 1995) É fundamental, por exemplo, conhecimento sobre reações químicas, indicadores, reprodutibilidade, tratamento estatístico de dados e resultados, envolvendo questões de algarismos significativos, operações e regras de arredondamento, exatidão e precisão.

Considerando o conteúdo envolvido nesta classe de métodos analíticos, pode-se afirmar que a volumetria representa uma valiosa ferramenta para ensinar e aprender conceitos químicos e técnicas de laboratório. (Rossi, 2000) Esta característica justifica a organização desse conteúdo em disciplinas iniciais de cursos de graduação de Química e certas Engenharias, como a Química, a Ambiental, a de Materiais e a de Alimentos.

A indiscutível importância do tema é refletida em sua presença constante nos currículos e programas de cursos de graduação de Química no Brasil. Trata-se de conteúdo incluído no núcleo mínimo obrigatório das Diretrizes Curriculares para os Cursos de Graduação em Química, Parecer CNE/CES 1.301/2001, homologado em 4 de dezembro de 2001. (MEC, 2004) A filosofia das diretrizes curriculares não envolve a fixação de carga didática para as disciplinas e por isso devem existir variações nos períodos dedicados para a abordagem de volumetria nas diferentes instituições de ensino superior brasileiras (IES).

É muito difícil encontrar informações sobre a carga didática efetiva de análises volumétricas em disciplinas de graduação, pois não se trata de material de divulgação obrigatória. Pode-se, contudo, vislumbrar alguma relação entre a carga didática das disciplinas que abordam volumetria e a sofisticação da infraestrutura laboratorial da IES. Por não envolver material de alto custo, a volumetria pode ser mais explorada experimentalmente em detrimento de algumas práticas

instrumentais em IES, por questões econômicas. Entretanto é desejável que a distribuição de carga dos diferentes conteúdos vise o aprimoramento do processo de ensino/aprendizagem e para isso devem ser dirigidos esforços institucionais e de profissionais envolvidos com os cursos.

Buscando investigar a adequação de carga didática envolvendo volumetria, foi realizada uma pesquisa de opinião das partes envolvidas, mediante a resposta voluntária e anônima a um questionário sobre o estudo dos métodos clássicos de análise, que foi aplicado a docentes e alunos em disciplinas dos cursos de graduação em Química e de Engenharia de Alimentos da UNICAMP e outros interessados, com o perfil de serem formados ou estudantes de curso de graduação, com disciplina de Química Analítica envolvendo titulações. Alguns voluntários responderam o questionário em papel e outros pela Internet. A Figura 5 traz a íntegra do questionário aplicado.

Ao todo foram respondidos 184 questionários. Em 95,6 % das respostas, considerou-se que os métodos volumétricos devem ser ensinados nos cursos de graduação. Possivelmente este alto índice seja resultado do fato de todos os que responderam já terem realizado atividades envolvendo titulações, o que os deve ter convencido da importância e aplicabilidade da volumetria.

Entre os alunos que ainda não concluíram o curso de Química, 86,5 % acham que os métodos volumétricos devem ser ensinados, embora, para 20 % dos alunos estes não sejam métodos muito utilizados.

Para quase 60 % dos pesquisados, é preciso focar muita teoria e muita experimentação nos métodos volumétricos o que parece estar sendo feito nos cursos de graduação, uma vez que 83,7 % acham que estes métodos são abordados de maneira boa (73,9 %) ou excelente (9,8 %). Cabe ressaltar que esta é a opinião de um conjunto de entrevistados oriundos de diferentes IES.

A maioria dos entrevistados (80,4 %) considera que a explicação da titulação deve ser compatível com o grau de dificuldade e com o objetivo do curso.

Experimentos de titulação envolvendo amostras comerciais são considerados por 92% dos entrevistados como adequados e interessantes e, portanto, devem ser realizados na graduação. Este resultado permite supor que

estudos com este enfoque devem ser realizados e que as amostras devam, preferencialmente, estar relacionadas ao curso de graduação dos alunos. Por exemplo, seria interessante e motivador para alunos de Engenharia de Alimentos, realizar análises de amostras de alimentos.



Estamos trabalhando com propostas que visam melhorar o processo de ensino e aprendizagem, envolvendo VOLUMETRIA. Sua colaboração é muito importante porque precisamos de algumas informações. Se você está disposto a ajudar, por favor, responda as questões abaixo. Não é necessário identificar-se. Obrigada!

- 1) Informe sobre seu perfil:  
☐ Aluno de Engenharia Química ☐ Aluno de Engenharia de Alimentos ☐ Aluno de Química  
☐ Aluno de Mestrado ☐ Aluno de Doutorado ☐ Pós-doutorando  
☐ Professor universitário ☐ Professor do ensino médio ☐ Funcionário de indústria ou outra empresa.
- 2) Sobre sua graduação (em curso ou concluída), informe se é ou foi aluno da UNICAMP:  
☐ SIM ☐ NÃO
- 3) Sobre os métodos volumétricos de análise (titulações), qual é a sua opinião?  
☐ São importantes, são usados e devem ser ensinados na graduação.  
☐ São importantes, não são muito usados e devem ser ensinados na graduação.  
☐ Foram importantes, não são muito usados e não precisam ser ensinados na graduação.  
☐ Foram superados, não são usados, não devem ser ensinados na graduação.  
☐ Não sei opinar.
- 4) Como você define a abordagem dos métodos volumétricos na graduação:  
☐ Péssima ☐ Ruim ☐ Indiferente ☐ Boa ☐ Excelente ☐ Não sei opinar
- 5) Quanto aos enfoques nas aulas envolvendo métodos volumétricos, é preciso:  
☐ Pouca teoria e pouca experimentação ☐ Pouca teoria e muita experimentação ☐ Indiferente  
☐ Muita teoria e pouca experimentação ☐ Muita teoria e muita experimentação ☐ Não sei opinar
- 6) Quanto à quantidade de experimentos envolvendo titulação:  
☐ Grande e necessária ☐ Grande e desnecessária ☐ Adequada  
☐ Pequena e necessária ☐ Pequena e desnecessária ☐ Não sei opinar
- 7) O uso de amostras comerciais (vinagre, água oxigenada, remédio, etc.) nos experimentos de titulação:  
☐ Não é adequado nem interessante e por isso não deve ser feito.  
☐ Não é adequado apesar de ser interessante e por isso não deve ser feito.  
☐ É adequado mas não é interessante e por isso não deve ser feito.  
☐ Não é adequado mas por ser interessante deve ser feito.  
☐ É adequado e mesmo não sendo interessante deve ser feito.  
☐ É adequado e interessante e por isso deve ser feito.  
☐ É irrelevante. Tanto faz usar amostras comerciais ou sintéticas.  
☐ Não sei opinar.
- 8) Para entender como as titulações devem ser realizadas no laboratório:  
☐ A explicação deve ser curta para que o aluno descubra o que deve ser feito.  
☐ A explicação deve ser curta porque o procedimento é muito simples.  
☐ A explicação deve ser compatível com o grau de dificuldade e o objetivo do curso.  
☐ A explicação deve ser longa para cobrir todos os aspectos relevantes.  
☐ Não sei opinar.
- 9) Explicações sobre aspectos experimentais da volumetria:  
☐ São desnecessárias ☐ São curtas e insuficientes ☐ São curtas e adequadas  
☐ Têm a medida certa ☐ São longas e adequadas ☐ São longas e cansativas ☐ Não sei opinar
- 10) Você tem alguma sugestão para melhorar o ensino dos métodos volumétricos?  
☐ Não  
☐ Sim. Qual? Quais?

**Figura 5: Modelo do questionário de opinião aplicado**

## **CAPÍTULO 5:**

### **TEORIA E PRÁTICA DA VOLUMETRIA**

## TEORIA E PRÁTICA DA VOLUMETRIA

Por se tratar de uma valiosa ferramenta para o ensino e a aprendizagem de diversos conceitos químicos e técnicas relevantes de laboratório, alguns tópicos relacionados à teoria e prática da volumetria são apresentados em uma breve discussão.

A volumetria consiste na determinação do volume necessário de uma solução de concentração definida e precisa, o padrão – também chamada de solução titulante - para reagir com uma solução de concentração desconhecida, o titulado, até que a estequiometria da reação (ou reações) química (s) envolvendo os reagentes seja atingida. (Beck II, 1997)

Neste processo, é essencial que haja algum meio de se identificar o ponto em que a estequiometria foi alcançada, no qual iguais proporções dos reagentes (titulado e titulante) tenham reagido. (King, 1997)

### 5.1 – PONTO DE EQUIVALÊNCIA X PONTO FINAL

Chama-se ponto de equivalência ou ponto final teórico, o ponto da titulação no qual o volume de titulante adicionado é a quantidade exata para que se estabeleça a proporção estequiométrica com o titulado.

Em princípio, qualquer propriedade que apresente variação detectável em torno do ponto de equivalência pode servir para sinalizar o final da titulação. Uma forma muito usual consiste em adicionar ao sistema um reagente auxiliar ou indicador, capaz de produzir, por exemplo, uma mudança de coloração muito perto do ponto de equivalência da titulação. O ponto em que isso ocorre é denominado ponto final da titulação. (Sandell e West, 1969)

O ponto de equivalência e o ponto final não coincidem necessariamente. Por exemplo, para determinar o ponto final de uma titulação de precipitação é necessário adicionar um excesso do titulante para verificar a formação do precipitado indicador, logo o ponto final sempre é observado numa situação posterior ao ponto de equivalência.

A diferença entre ponto final e ponto de equivalência, que depende das propriedades químicas do sistema envolvido, além das habilidades do operador, e constitui o erro de titulação, pode ser calculada pela Equação 1, a partir dos dados experimentais obtidos. (Ohlweiler, 1982)

$$\text{Erro da Titulação} = \frac{V_{PF} - V_{PE}}{V_{PE}} \quad (1)$$

onde:  $V_{PF}$  = volume do titulante no ponto final

$V_{PE}$  = volume do titulante no ponto de equivalência

## 5.2 – REAÇÕES QUÍMICAS

Para que uma reação química possa ser usada num método volumétrico, deve preencher alguns requisitos (Ohlweiler, 1968) entre eles:

- (a) A reação deve ser rápida;
- (b) A reação deve ser praticamente completa quando presentes quantidades estequiométricas das substâncias que dela participam;
- (c) A reação deve processar de uma maneira única e bem definida; ou seja, não devem ocorrer reações secundárias ou paralelas. (Embora não se processem de uma maneira bem definida, certas reações podem, entretanto, ser usadas em métodos volumétricos, desde que as condições dos processos sejam perfeitamente controladas);
- (d) O ponto final deve ser facilmente observável por alguma modificação das propriedades físicas ou químicas do sistema objeto da titulação.

Estas condições limitam, evidentemente, o número de reações utilizáveis como base de métodos volumétricos.

### 5.3 – EQUAÇÕES QUÍMICAS

Genericamente, a titulação de uma espécie  $A$  e de um titulante  $T$  pode ser expressa da seguinte maneira: (Beck II, 1997)



A equação geral que representa o final da titulação é dada por:

$$t \times n_A = a \times n_T \quad (3)$$

onde:  $t \times n_A$  = quantidade da espécie que está sendo determinada (em mol)

$a \times n_T$  = quantidade da substância contida no volume de sua solução padrão usada como titulante (em mol)

Para simplificar, considerando que  $a = t$  e que a concentração (em mol L<sup>-1</sup>) de  $T$  na solução padrão é  $C_T$  e que  $V_T$  é o volume da solução padrão titulante usada para que a reação fosse completa, tem-se:

$$n_T = C_T \times V_T \quad (4)$$

Da mesma forma:

$$n_A = C_A \times V_A \quad (5)$$

Substituindo (3) e (4) em (2), tem-se:

$$n_A = C_T \times V_T \quad (6)$$

Como em muitas determinações titulométricas deseja-se encontrar a massa de  $A$ , o resultado (5) pode ser expresso em função desta massa:

$$m_A = n_A \times M_A \quad (7)$$

onde:  $M_A$  é a massa molar de  $A$ .

Substituindo (5) em (6), obtém-se a relação entre todos os dados para obtenção dos resultados:

$$m_A = C_T \times V_T \times M_A \quad (8)$$

## 5.4 – TITULAÇÃO COMO MÉTODO PRIMÁRIO

Criado em 1990, o *Comité Consultatif pour la Quantité de Matière* (CCQM) é uma instituição ligada ao BIPM (*Bureau International des Poids et Mesures*), órgão máximo da metrologia mundial, cuja função é estabelecer padrões internacionais de comparação e procedimentos normalizados para o ramo da Química. Segundo esta instituição:

*“Um método primário de medida é um método que possui a mais alta qualidade metrológica, cuja operação pode ser completamente descrita e entendida, podendo qualquer demonstração de contas ser realizada segundo as unidades do Sistema Internacional e cujos resultados são, portanto, aceitos sem referência de qualquer outro padrão”.* (Bureau International des Poids et Mesures, 1995)

Ao aplicar esta definição de método primário para medidas de quantidade (massa e volume) de substância surgem alguns problemas e, por isso, para estes casos, o CCQM propôs 2 condições para o método ser considerado primário: (Quinn, 1997)

- 1) O método deve ser específico para uma substância definida;
- 2) Os valores de todos os parâmetros, ou correções, que dependam de outras espécies ou matriz, devem ser conhecidos ou calculáveis com incertezas apropriadas.

Os métodos que o CCQM identifica como tendo potencialidade para serem primários são: (Quinn, 1997)

- Espectrometria de massa envolvendo diluição isotópica;
- Coulometria;
- Gravimetria;
- Volumetria;
- Grupo de métodos envolvendo as propriedades coligativas das substâncias como, por exemplo, o que envolve aumento do ponto de congelamento, ou abaixamento do ponto de ebulição.

## 5.5 – CLASSES DAS ANÁLISES VOLUMÉTRICAS

Os métodos volumétricos podem ser divididos, de maneira geral, em 4 classes que são diferenciadas pelo tipo de reação envolvida e, conseqüentemente, pela forma de detecção visual do ponto final (Oehlweiler, 1968; Oehlweiler, 1974; Baccan *et al.*, 2001; Sandell e West, 1969):

### 5.5.1 – VOLUMETRIA DE NEUTRALIZAÇÃO

A volumetria de neutralização (ou ácido-base) envolve a transferência de prótons (Bronsted-Lowry) ou par de elétrons (Lewis) de uma das espécies da reação para a outra em solução. Genericamente, pode-se afirmar que a volumetria de neutralização compreende os métodos baseados na reação: (Baccan *et al.*, 2001; Sandell e West, 1969)



A volumetria de neutralização se aplica à determinação de substâncias de caráter ácido ou alcalino. Os ácidos e os sais de bases muito fracas são determinados mediante titulação com soluções padrão alcalinas (alcalimetria). Analogamente, as bases e os sais de ácidos muito fracos podem ser

---

\* Simplificadamente:  $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$

determinados por volumetria com o auxílio de soluções padrão ácidas (acidimetria). (Oehlweiler, 1968; Sandell e West, 1969)

A detecção do ponto final, nestes casos, é feita através de observações visuais da modificação da cor do indicador de pH adicionado ao meio reacional. (Baccan *et al.*, 2001; Sandell e West, 1969)

### 5.5.2 – VOLUMETRIA DE OXIDAÇÃO-REDUÇÃO (REDOX)

A volumetria de oxidação-redução envolve a transferência de um ou mais elétrons de um íon ou molécula doadora (agente redutor) para uma espécie receptora (agente oxidante). (Sandell e West, 1969)

Os métodos volumétricos redox costumam ser denominados de acordo com o reagente empregado, por exemplo, permanganometria, quando o agente oxidante é o permanganato de potássio. Quando a espécie de interesse é titulada com iodo ( $I_2$ ), o método é chamado de iodimetria. Na iodometria, a espécie de interesse oxidada em reação com excesso de iodeto ( $I^-$ ), havendo geração iodo, que é titulado com tiosulfato de sódio. (Harris, 2001)

A detecção do ponto final nestes casos é feita com indicadores visuais do tipo redox (auto-indicadores, indicadores específicos, indicadores internos) ou com auxílio de potenciômetros. (Sandell e West, 1969)

- auto-indicadores: são sistemas redox reais, cujo comportamento depende somente da mudança do potencial do sistema e não da mudança da concentração dos reagentes. (Baccan *et al.*, 2001)
- indicadores específicos: são substâncias que reagem com um dos participantes da titulação (reagentes ou produtos) para produzir uma mudança de cor no sistema. (Baccan *et al.*, 2001)
- indicadores internos: são substâncias presentes na titulação, titulante ou algum produto da reação, que atuam como indicador. (Baccan *et al.*, 2001)

### **5.5.3 –VOLUMETRIA DE PRECIPITAÇÃO**

A volumetria de precipitação compreende os métodos volumétricos baseados nas reações em que há a formação de compostos pouco solúveis. Nestes casos, o íon a determinar é precipitado por um outro de carga oposta oriunda da solução padrão. (Oehlweiler, 1982)

A detecção do ponto final, nestes casos, é feita mediante o uso de indicadores de adsorção, a formação de sólidos ou complexos solúveis coloridos, o uso de métodos instrumentais, *etc.*

Alguns procedimentos são bastante característicos e podem ser classificados como métodos específicos, a serem discutidos em 5.5.5.

### **5.5.4 –VOLUMETRIA DE COMPLEXAÇÃO (COMPLEXOMETRIA)**

A volumetria de complexação envolve reações de formação de um complexo entre um íon metálico e um agente complexante. (Sandell e West, 1969)

Nestes casos, a detecção do ponto final é feita mediante ao uso de indicadores metalocrômicos.

### **5.5.5 –MÉTODOS VOLUMÉTRICOS ESPECÍFICOS**

Alguns métodos volumétricos têm uma denominação específica, geralmente o nome do cientista que desenvolveu e/ou tornou popular tal método.

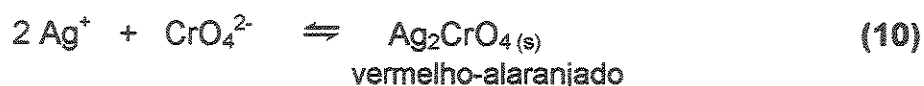
Dentre os métodos de volumétricos de precipitação, por exemplo, existem 3 métodos específicos para a determinação de cloretos com íons de prata, cuja principal diferença está relacionada ao tipo de indicador disponível: Método de Volhard, Método de Mohr e Método de Fajans. (Baccan *et al.*, 2001)

Outros métodos volumétricos que recebem denominação específica e que são muito encontrados na literatura são: Método de Karl Fisher e o Método de Kjeldahl. (Baccan *et al.*, 2001)

### 5.5.5.1 – MÉTODO DE MOHR

O Método de Mohr, publicado em 1856, consiste na titulação de cloreto com uma solução padrão de nitrato de prata usando, como indicador, o cromato de potássio (ou de sódio). (Mohr, 1856)

A reação envolvida é: (Schenk *et al.*, 1977; Baccan *et al.*, 2001)



O cromato de prata é mais solúvel do que o cloreto de prata e, portanto não deve precipitar até que o ponto de equivalência seja atingido. Porém, na prática, o ponto final ocorre um pouco além do ponto de equivalência devido à necessidade de se adicionar um excesso de titulante que permita a precipitação de cromato de prata suficiente para ser visualmente notado na solução. A dificuldade de se observar a cor vermelho-alaranjada característica do  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  se deve à presença de  $\text{AgCl}$  em suspensão e a cor da solução que é amarela. (Baccan *et al.*, 2001; Schenk *et al.*, 1977; Kenner, 1971)

Para se corrigir o erro cometido na detecção do ponto final é preciso que uma titulação em branco seja realizada. (Baccan *et al.*, 2001)

Ao realizar este método, é importante que se observe a concentração do indicador. Se a quantidade de cromato não for suficiente, o ponto final ocorre prematuramente; e se estiver em excesso, o ponto final ocorre tardiamente. A concentração do indicador pode ser estimada usando o produto de solubilidade do  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  e a concentração de  $\text{Ag}^+$  no ponto de equivalência. Experimentalmente, valores entre 0,005 a 0,01 mol L<sup>-1</sup> têm se mostrado adequados para a execução do método. (Schenk *et al.*, 1977)

O pH da solução titulante é outra variável que deve ser controlada no Método de Mohr. Isto porque, em pH baixo, o cromato reage com os íons hidrogênio formando íons  $\text{HCrO}_4^-$ , reduzindo a concentração do  $\text{CrO}_4^{2-}$  (Baccan *et al.*, 2001):



Por outro lado, em pH muito alto, excesso dos íons  $\text{OH}^-$  leva à formação de hidróxido de prata: (Baccan *et al.*, 2001)



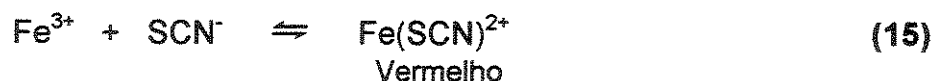
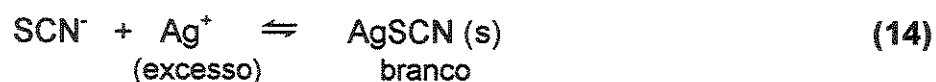
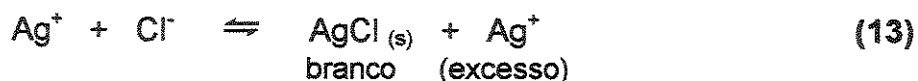
Como consequência, o Método de Mohr é um bom para se determinar cloretos em soluções neutras ou pouco básicas. (Baccan *et al.*, 2001; Schenk *et al.*, 1977)

#### 5.5.5.2 – MÉTODO DE VOLHARD

Em 1874, Jacob Volhard publicou um método de análise volumétrica que, posteriormente, ficou conhecido pelo seu nome. Este procedimento consiste em uma titulação indireta para determinar íons que precipitam com prata (titulação argentométrica), como, por exemplo,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ , formando um complexo colorido. (Volhard, 1874)

Primeiramente, um excesso da solução padrão de nitrato de prata é adicionado à solução contendo o íon a ser analisado. O excesso de prata é então determinado a partir da titulação com uma solução de tiocianato de potássio ou de amônio, usando-se íons de  $\text{Fe}^{3+}$  como indicador. Ou seja, o Método de Volhard baseia-se na reação de  $\text{Fe}^{3+}$  com  $\text{SCN}^-$  após a precipitação completa do  $\text{AgSCN}$ . (Harris, 2001; Kenner, 1971)

Para o caso da determinação de íons cloretos, têm-se as seguintes reações envolvidas: (Baccan *et al.*, 2001)



O complexo  $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$  é formado assim que o titulante passe a estar em excesso e a sua cor vermelha permite que se identifique o ponto final da titulação. (Kenner, 1971; Baccan *et al.*, 2001)

Como o  $\text{AgSCN}$  é menos solúvel do que o  $\text{AgCl}$ , o íon  $\text{SCN}^-$  pode reagir com o  $\text{AgCl}$ , dissolvendo-o lentamente. Para se evitar isto, pode-se remover o  $\text{AgCl}$  da solução antes da titulação com o tiocianato, o que poderia acarretar alguns erros, ou adicionar uma pequena quantidade de nitrobenzeno ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ ) à solução contendo  $\text{AgCl}$  e agitar. O nitrobenzeno é um líquido orgânico insolúvel em água, e, portanto, formará uma película sobre as partículas de  $\text{AgCl}$ , impedindo-as de reagir com o tiocianato. (Baccan *et al.*, 2001)

Para o caso da titulação de iodeto e brometo, que formam compostos menos solúveis, não é necessário que o precipitado de haleto de prata seja removido da solução antes da titulação com o tiocianato. Deve-se considerar, porém, que no caso de  $\text{I}^-$ , o indicador não pode ser colocado até que todo iodeto esteja precipitado, pois este seria oxidado pelo  $\text{Fe}^{3+}$ . (Baccan *et al.*, 2001; Harris, 2001)

#### **5.5.5.3 – MÉTODO DE FAJANS**

Em 1924, Fajans e Hassel observaram que certos corantes orgânicos mudam de cor quando eram adsorvidos sobre a superfície de um sal insolúvel de haleto de prata; isto os tornava adequados para uso como indicadores em algumas titulações. (Fajans e Hassel, 1923)

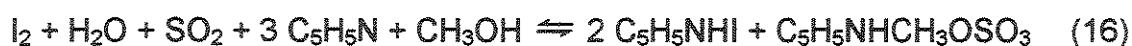
Fajans e Hassel descobriram, então, que a fluoresceína e alguns de seus derivados, todos de coloração amarelo-esverdeada, tornam-se cor de rosa quando adsorvidos sobre o cloreto de prata. (Fajans e Hassel, 1923)

Na titulação de cloretos com íons de prata, o precipitado de  $\text{AgCl}$  se forma numa solução contendo excesso de íons cloretos (antes do ponto de equivalência). Conseqüentemente, a primeira camada de adsorção conterá íons  $\text{Cl}^-$  e, portanto, terá carga negativa. Após o ponto de equivalência, há um excesso de  $\text{Ag}^+$  na solução. A adsorção dos cátions de prata na superfície do  $\text{AgCl}$  gera cargas positivas sobre o precipitado. (Baccan *et al.*, 2001; Harris, 2001)

#### **5.5.5.4 – MÉTODO DE KARL FISHER**

Desenvolvida em 1935, a titulação de Karl Fisher serve para quantificar água residual em solventes puros, gêneros alimentícios, polímeros e várias outras substâncias. (Fisher, 1935)

O Método de Karl Fisher consiste numa titulação direta da água com uma mistura de iodo, dióxido de enxofre e piridina na proporção de 1:3:10 em metanol. A estequiometria 1:1  $I_2/H_2O$  resulta na reação total exposta a seguir: (Guenther, 1972; Kellner, 1998)



No ponto final, o primeiro excesso de  $I_2$  é verificado visual ou eletricamente. Em um sistema coulométrico, a corrente entre os dois eletrodos detectores é mantida constante e o potencial é monitorado. A queda abrupta do potencial para que a corrente permaneça constante determina ponto final da titulação. (Guenther, 1972; Kellner, 1998)

A piridina que foi empregada no método original de Karl Fisher vem sendo substituída por outras bases como, por exemplo, imidazol e dietanolamina, devido à sua toxicidade e velocidade de reação muito baixas. (Harris, 2001)

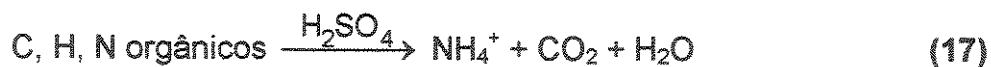
#### **5.5.5.5 – MÉTODO DE KJELDAHL**

Em 1883, Johan Gustaf C. T. Kjeldahl desenvolveu o mais conhecido método para a determinação de nitrogênio em fertilizantes e em diversos alimentos, como leite e farinha. (Kjeldahl, 1883)

Kjeldahl descobriu que o ácido sulfúrico pode ser usado para digerir compostos orgânicos, convertendo o nitrogênio em íon amônio. (Kjeldahl, 1883)

Após a digestão, a solução contendo  $NH_4^+$  é alcalinizada e a amônia liberada é destilada para um recipiente com uma quantidade conhecida de ácido clorídrico. O excesso de HCl que não reage é titulado com NaOH padronizado para determinar a quantidade de ácido consumida pela  $NH_3$  gerada na digestão. (Harris, 2001; Kolthoff, 1973)

As reações envolvidas neste processo são: (Harris, 2001)



## 5.6 – DETERMINAÇÃO DO PONTO FINAL

Geralmente, o problema mais difícil numa titulação é a identificação do melhor meio para se detectar o ponto final. Qualquer propriedade do sistema que exiba uma modificação brusca nas proximidades do ponto de equivalência pode servir para identificar o ponto final da titulação. (Kolthoff *et al.*, 1967; Ohlweiler, 1982, Gottlieb, 1955)

Na análise volumétrica, tende-se a preferir o uso de indicadores de visuais para se detectar o ponto final da titulação, já que isto dispensa aparatos mais sofisticados. No entanto, em certos casos, é indispensável fazer uso de métodos físico-químicos para a identificação do término da titulação. (Kolthoff e Sabdell, 1967)

### 5.6.1 – INDICADORES VISUAIS

O indicador visual é uma substância que exibe uma alteração de cor visível nas proximidades do ponto de equivalência (intervalo de transição) de uma titulação, e que está, espera-se, presente em uma concentração suficientemente pequena para não interferir na reação principal e que não é consumido ao longo da titulação. Os indicadores visuais podem ser, entre outros, dos seguintes tipos: (Sandell e West, 1969)

#### 5.6.1.1 – INDICADOR ÁCIDO-BASE

O indicador visual ácido-base é um ácido fraco ou uma base fraca que apresenta colorações diferentes, dependendo da forma (protonada ou desprotonada) em que se encontram em solução. Portanto, próximo ao ponto de

equivalência da titulação, este indicador exibe uma mudança de cor quando neutralizado por uma base ou por um ácido. (Sandell e West, 1969)

#### **5.6.1.2 – INDICADOR DE ADSORÇÃO**

Indicadores de adsorção são normalmente corantes aniônicos, os quais são atraídos pelas partículas carregadas positivamente produzidas imediatamente após o ponto de equivalência. A adsorção do corante carregado negativamente na superfície do precipitado carregado positivamente muda a cor original do corante. Esta alteração de cor indica o ponto final da titulação. (Harris, 2001)

#### **5.6.1.3 – INDICADOR FLUORESCENTE**

O indicador fluorescente, se estiver recebendo radiação no comprimento de onda apropriado, exibe variação na emissão fluorescente quando próximo do ponto de equivalência da titulação.

#### **5.6.1.4 – INDICADOR METALOCRÔMICO**

O indicador metalocrômico é um agente complexante que, ao reagir com íons metálicos, tem sua coloração modificada.

#### **5.6.1.5 – INDICADOR OXIDAÇÃO-REDUÇÃO (REDOX)**

O indicador redox é capaz de se oxidar ou se reduzir tendo sua cor alterada nas proximidades do ponto de equivalência.

#### **5.6.1.6 – INDICADOR DE PRECIPITAÇÃO**

O indicador de precipitação é aquele que precipita, visivelmente, na solução próximo, ao ponto de equivalência da titulação.

#### **5.6.1.7 – INDICADOR QUIMILUMINESCENTE**

O indicador quimiluminescente tem a característica de emitir radiação luminosa nas proximidades do ponto de equivalência da titulação.

### 5.6.2 – DETECÇÃO INSTRUMENTAL DO PONTO FINAL

Para várias reações analíticas não se conhecem indicadores visuais adequados para identificar o ponto final da titulação. Para estas situações, foram desenvolvidos muitos métodos que prescindem o uso de indicadores. (Gottlieb, 1955; Ohlweiler, 1974)

Os métodos eletroquímicos, que se baseiam na medida do potencial de um eletrodo (titulação potenciométrica), da condutância da solução (titulação condutimétrica) e da corrente de difusão com microeletrodos polarizáveis (titulação amperométrica) são muito usados para “substituir” o uso dos indicadores visuais. Outras técnicas como a espectrofotometria, termometria, fotometria, gasometria, *etc.* também são utilizadas para identificar o ponto final da titulação, mas com uma frequência muito menor. (Gottlieb, 1955; Ohlweiler, 1974)

## 5.7 – INSTRUMENTOS VOLUMÉTRICOS

Há vários tipos de aparelhos para a medida precisa e exata de volumes. Ordinariamente, eles são feitos de vidro e devem ser calibrados, uma vez que quase todos os líquidos (exceto o mercúrio) molham as superfícies dos objetos de vidro e estes aparelhos podem trazer imperfeições de construção e na gravação de escala. (Ohlweiler, 1982)

Para que se obtenham resultados confiáveis, antes de ser usado ou testado, o aparelho volumétrico deve estar limpo o suficiente para permitir que um filme contínuo na sua superfície interna se forme. Os líquidos geralmente usados para limpar as superfícies de vidro são: água, ácido nítrico, soluções sulfonítrica, álcool e detergentes comerciais. Entre estes detergentes está o *Teepol*, que é relativamente barato e muito usado em laboratório. (ASTM E-542, 2003; Jeffery *et al.*, 1992)

A escolha do agente de limpeza depende da natureza do contaminante. Por exemplo, para aparelhos contaminados por materiais radioativos, as formulações

*Decon 90* e *Portslade* são anunciadas como altamente eficientes. (Jeffery *et al.*, 1992)

Tendo sido limpo com a solução de limpeza, o aparelho deverá ser lavado com água de torneira (rede de abastecimento local) e posteriormente com água destilada.

Para alcançar resultados mais precisos, a calibração deve ser feita em todos os aparelhos que não tenham certificado de calibração recente. O procedimento de calibração envolve a determinação da massa da água contida (ou descarregada) no aparelho. A partir da densidade da água na temperatura em da medida, calcula-se o volume. (Jeffery *et al.*, 1992)

Na análise quantitativa, provetas, pipetas, buretas e balões volumétricos são usados para a medida de volumes. (Ohlweiler, 1982)

#### **5.7.1 – PROVETAS**

São frascos cilíndricos graduados, cuja área de superfície do líquido é maior do que em um balão volumétrico, o que compromete a exatidão. Sendo assim, as provetas são úteis para uma medição aproximada e para a transferência de volumes. (Jeffery *et al.*, 1992)

#### **5.7.2 – BALÕES VOLUMÉTRICOS**

São instrumentos volumétricos construídos para conter um volume exato de líquido, numa determinada temperatura. Possuem a forma de uma pêra, com fundo chato e gargalo longo, sendo providos de uma tampa de vidro ou de plástico. Em torno do gargalo, há um traço gravado (traço de referência ou de aferição), que tem o objetivo de evitar erros de paralaxe no ajustamento final do líquido. (ASTM E-288, 2003; Baccan *et al.*, 2001; Jeffery *et al.*, 1992)

### 5.7.3 – PIPETAS

São instrumentos volumétricos utilizados para a transferência de certos volumes. Existem basicamente 4 tipos de pipetas: automáticas, graduadas, volumétricas (ou de transferência) e as micropipetas.

Para manipular volumes pequenos (1 a 1000  $\mu\text{L}$ ) empregam-se micropipetas, ou pipetas de êmbolo. Em geral, são operadas mediante a compressão de um comando no topo da pipeta, de modo que o êmbolo desloca-se entre dois batentes fixos, descarregando um volume de líquido constante. Estas pipetas têm ponteiros de plástico (usualmente de polietileno ou de polipropileno) descartáveis, que não são molhadas por soluções aquosas, o que ajuda a manter a constância do volume descarregado. A calibração destes dispositivos também é necessária. (Jeffery *et al.*, 1992)

A operação de volumes maiores, entre 5 e 100 mL, é dada pelo emprego das pipetas automáticas. (Jeffery *et al.*, 1992)

As pipetas graduadas são tubos cilíndricos com uma escala numerada do alto para baixo, até a sua capacidade máxima. Elas são menos precisas do que as pipetas volumétricas. (Baccan *et al.*, 2001)

As pipetas volumétricas são tubos de vidro expandidos cilíndricamente na parte central, possuem a extremidade inferior estreita e têm a marca de indicação do volume, que deve ser calibrado, gravada na sua parte superior. Estas pipetas servem para transferência de volumes exatos de líquido, desde que devidamente calibradas. (Baccan *et al.*, 2001)

Antes de ser lavada e seca para ser calibração, é necessário que o tempo de escoamento da pipeta seja observado. Isto porque, se o esvaziamento for muito rápido, a pipeta não descarregará volumes constantes do líquido (não haverá reprodutibilidade das medidas) e, se for muito lento, será necessário um tempo excessivo para a transferência dos mesmos. (Baccan *et al.*, 2001)

Segundo a norma ASTM E-969 (ASTM E-969, 2003), o tempo de escoamento para qualquer pipeta deve ser tal que não ultrapasse um minuto e não seja inferior aos valores especificados na Tabela 7. Estes tempos foram determinados para pipetas calibradas com água destilada a  $25 \pm 5^\circ\text{C}$ .

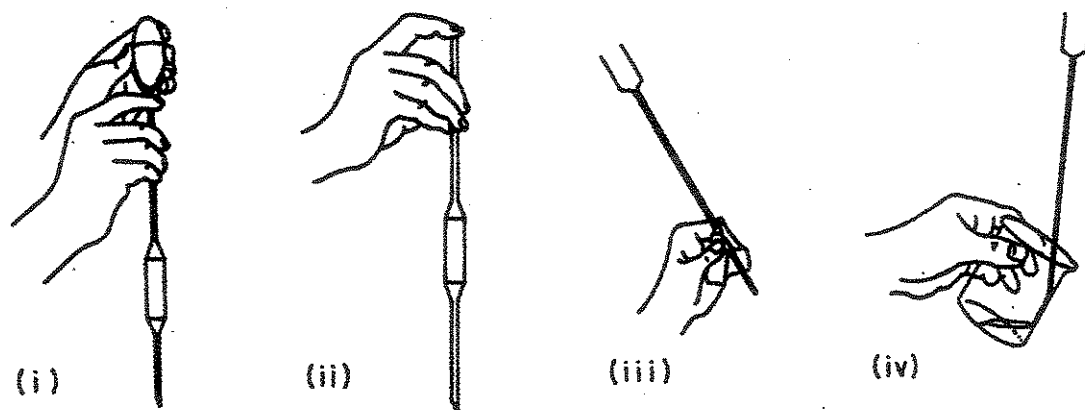
As pipetas são comercializadas com especificações de classe A (mais exatas) e classe B, conforme sua exatidão. (ASTM E-694, 2003; ASTM E-1293, 2003)

Tabela 7: Tempo mínimo de escoamento para pipetas (ASTM E-969, 2003)

| Capacidade (mL) | Tempo mínimo de escoamento (s) |          |
|-----------------|--------------------------------|----------|
|                 | Classe A                       | Classe B |
| 1               | 8                              | 3        |
| 5               | 8                              | 8        |
| 10              | 15                             | 8        |
| 15              | 25                             | 10       |
| 20              | 25                             | 10       |
| 25              | 25                             | 15       |
| 50              | 25                             | 15       |
| 100             | 30                             | 20       |

Depois de calibrada e limpa, a pipeta estará pronta para ser usada. A fim de se evitar a contaminação e possíveis acidentes, acopla-se ao tubo superior um bulbo de sucção, mais conhecido como pêra. (Jeffery *et al.*, 1992)

Uma descrição da forma recomendável do uso de uma pipeta volumétrica está ilustrada na Figura 6.



**Figura 6:** Esquema do manuseio recomendável de pipetas volumétricas.

- (i) Encher a pipeta com sucção; (ii) Remover o bulbo, impedir o escoamento do líquido; (iii) Limpar as paredes exteriores com papel absorvente e (iv) Escoar o líquido livremente no frasco coletor (Cooper e Doran, 1987)

#### 5.7.4 – BURETAS

Consistem de um tubo cilíndrico uniformemente calibrado em toda a sua extensão, que possuem, na extremidade inferior, uma torneira para o controle do fluxo do líquido. As buretas mais comuns são as graduadas e as microburetas de pistão; mas existem também buretas digitais e eletrônicas. (Baccan *et al.*, 2001)

As buretas convencionais utilizam torneiras de vidro esmerilhado, as quais devem ser lubrificadas para facilitar o seu uso, ou torneiras de Teflon®, que dispensam lubrificação e são excelentes para manuseio de líquidos orgânicos. O modo correto de se lubrificar uma torneira é descrito na literatura. (Baccan *et al.*, 2001; Kenner, 1971; Schenk *et al.*, 1977)

Antes de se usar uma bureta, é indispensável lavá-la com a solução de limpeza, calibrá-la e verificar se então apresenta vazamentos. Em seguida, deve-se lavar toda a superfície interna da bureta com cerca de 5 a 10 mL da solução a ser usada como titulante; que devem ser posteriormente descartados.

Depois da lavagem, a bureta deve ser presa verticalmente num suporte e preenchida pela solução. É fundamental verificar se não há bolhas de ar na ponta da bureta, que deve estar completamente cheia de líquido. (Jeffery *et al.*, 1992)

Para evitar a ocorrência de vazamento ao se transferir o líquido de uma bureta para um erlemmeyer, deve-se manipular a torneira conforme ilustra a Figura 7.

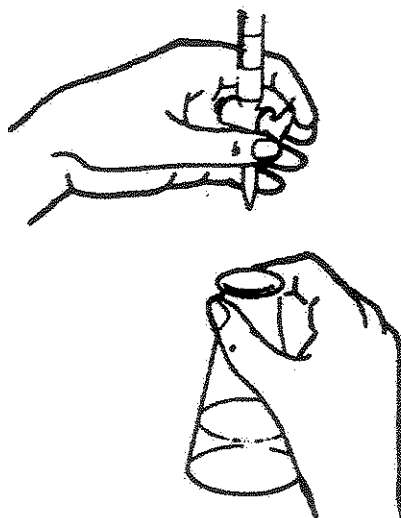


Figura 7: Técnica usada em uma titulação. (Cooper *et al.*, 1987)

Nas buretas de pistão, a descarga do líquido é controlada pelo movimento de um êmbolo que se ajusta a um tubo graduado de diâmetro interno uniforme. São especialmente úteis quando o pistão está acoplado a um dispositivo motor e nesta forma servem de base para tituladores automáticos. São indicadas para trabalho com sistemas tóxicos, dentre outras aplicações. (Jeffery *et al.*, 1992)

As buretas digitais são mais úteis para trabalho de campo, mas menos exatas do que as buretas de vidro graduadas. Geralmente, elas são usadas quando se deseja realizar a titulação no campo onde a amostra é coletada. (Harris, 2001)

A medida de volume, com qualquer um dos referidos aparelhos, está sujeita a uma série de erros devido, entre outros fatores, às seguintes causas (Ohlweiler, 1968):

- Presença de sujeira ou gordura no aparelho;
- Calibração imperfeita dos aparelhos volumétricos;
- Dilatação e contração provocadas pela variação de temperatura;
- Leitura inadequada do volume (erros de paralaxe).

Para eliminar as duas primeiras causas citadas, deve haver cuidado com a limpeza e a calibração da vidraria e, se necessário, substituí-las para realizar o experimento.

A variação da temperatura só provoca modificações significativas se for grande e brusca, o que geralmente não ocorre nas condições de trabalho em laboratório.

Paralaxe é o fenômeno que faz com que o volume pareça ser menor ou maior do que o verdadeiro volume do tubo, devido à leitura do menisco ser feita em um ângulo diferente de 90°. O menisco é a curvatura apresentada pela superfície de um líquido confinado em um tubo. Para se evitar erros de paralaxe, a leitura do volume deve ser feita olhando-se a parte inferior do menisco perpendicularmente à bureta, isto é, o olho deve estar no nível da superfície do

líquido, como na posição (b) da Figura 8. Leituras do volume nas posições (a) e (c) levam a resultados falsos. (Baccan *et al.*, 2001; Skoog *et al.*, 1997)

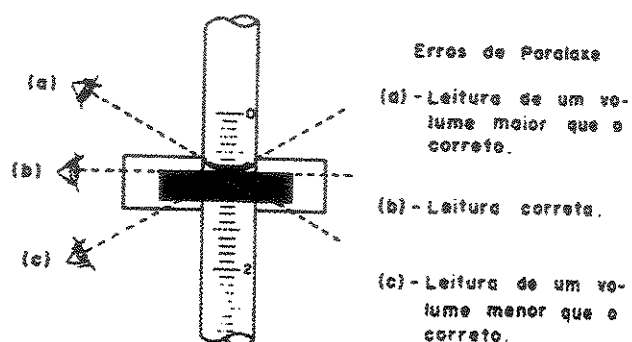


Figura 8: Leitura correta do menisco. (Baccan *et al.*, 2001)

## **CAPÍTULO 6:**

### **PARTE EXPERIMENTAL**

## PARTE EXPERIMENTAL

Com o objetivo de testar a eficiência da redução do consumo de reagentes e de produtos gerados em experimentos didáticos, foram realizadas séries de titulações envolvendo 3 conjuntos diferentes de buretas e pipetas. Os resultados obtidos foram comparados e avaliados com relação à exatidão e precisão, já que se pretende verificar a adequação didática desta redução.

As titulações foram realizadas por 2 indivíduos com habilidades distintas (**A** e **B**), sendo um Bacharel em Química (**A**) e um aluno do segundo ano do curso noturno de Licenciatura Integrada Química e Física (**B**).

### 6.1 – REAGENTES

Todos os experimentos foram realizados com reagentes de pureza analítica (Tabela 8). As soluções foram preparadas de acordo com procedimentos recomendados pela literatura (Baccan *et al.*, 2001; Jeffery *et al.*, 1992) utilizando-se água destilada (destilador de vidro) como solvente, exceto no preparo da solução de fenolftaleína, para o qual se usou álcool comercial 99,3° Santa Cruz.

Todas as soluções foram preparadas pela autora do projeto e usadas nas padronizações e titulações em um prazo máximo de uma semana.

Em função da disponibilidade de cada indivíduo para a realização das atividades, foi necessário preparar um conjunto de soluções para cada um deles. Apenas as soluções de ácido acético, hidróxido de amônio e cloreto de sódio foram utilizadas pelos 2 indivíduos.

Tabela 8: Reagentes utilizados na realização dos experimentos

| Reagente                 | Marca                             |
|--------------------------|-----------------------------------|
| Ácido acético            | Chemco                            |
| Ácido bórico             | Synth                             |
| Ácido clorídrico         | Chemco                            |
| Ácido sulfúrico          | Ecibra                            |
| Amido                    | May & Baker                       |
| Biftalato de potássio    | Nuclear                           |
| Carbonato de cálcio      | Quimitec                          |
| Carbonato de sódio       | Nuclear                           |
| Cloreto de sódio         | Synth                             |
| Cromato de potássio      | Ecibra                            |
| Dextrina branca          | Vetec                             |
| Diclorofluoresceína      | Erba                              |
| Dicromato de potássio    | Synth                             |
| Fenolftaleína            | Riedel-de-Hain Ag Seelze-Hannover |
| Hidróxido de amônio      | J. T. Baker                       |
| Hidróxido de sódio       | Vetec                             |
| Hipoclorito de sódio     | Vetec                             |
| Iodeto de potássio       | Merck                             |
| Nitrato de prata         | Kemopur                           |
| Oxalato de sódio         | Ecibra                            |
| Permanganato de potássio | Artlab                            |
| Peróxido de hidrogênio   | Cinética Química                  |
| Tiosulfato de sódio      | Aldrich                           |
| Verde de bromocresol     | Inlab                             |

## 6.2 – MATERIAL

Para a realização dos experimentos, cada indivíduo utilizou 3 pipetas volumétricas Pyrex classe A (10, 15 e 25 mL) e 2 buretas Vidrolabor (25 e 50 mL), além de outros aparelhos volumétricos, como béqueres, erlenmeyer, pipetas Pasteur, etc., e balança analítica (Mettler AE200) quando necessários.

Como toda a proposta é voltada para o ensino de graduação e se pretendeu minimizar o conjunto de material necessário para aulas experimentais envolvendo volumetria, optou-se por não se trabalhar com buretas de volume inferior a 25 mL devido à relativa dificuldade de manuseio por estudantes em início de curso (com pouca ou menos habilidade de trabalho em laboratório). Como consequência, não foram usadas pipetas volumétricas com volume inferior a 10 mL.

Cada indivíduo calibrou suas 3 pipetas volumétricas, com água destilada, considerando, inicialmente, o tempo de escoamento estabelecido pela norma ASTM E-969 (ASTM E-969, 2003). Em todos os casos, a média de 5 replicatas foi considerada como o volume nominal de cada pipeta, como descrito na Tabela 9.

Tabela 9: Volumes de calibração das pipetas dos 2 indivíduos

| Indivíduo | Volume da pipeta <sup>1</sup> (mL) |              |              |
|-----------|------------------------------------|--------------|--------------|
| A         | 9,99 ± 0,01                        | 14,95 ± 0,01 | 24,80 ± 0,01 |
| B         | 9,99 ± 0,01                        | 14,93 ± 0,01 | 24,79 ± 0,01 |

<sup>1</sup> média das 5 replicatas ± estimativa do desvio padrão

## 6.3 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Foram realizadas diversas titulações envolvendo padronizações e determinações de concentração de amostras sintéticas. A Tabela 10 resume informações sobre as titulações realizadas.

Para as titulações de neutralização e precipitação foram usadas soluções de concentrações entre 0,09 e 0,2 mol L<sup>-1</sup>, tanto para os titulantes quanto para os titulados. Para as titulações de óxido-redução, foram usadas soluções de concentrações 0,02 a 0,06 mol L<sup>-1</sup>.

As padronizações foram feitas com buretas de 25 mL e de 50 mL. As demais titulações foram feitas para os conjuntos de aparelhos volumétricos descritos na Tabela 11.

Em todos os casos, foram feitas 10 replicatas para cada titulação.

Tabela 10: Informações sobre as titulações realizadas

| Titulação                                                                   | Titulado                                      | Titulante                                      | Indicador                                          |
|-----------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|------------------------------------------------|----------------------------------------------------|
| Padronização do NaOH                                                        | NaOH                                          | KHC <sub>8</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> | Fenolftaleína                                      |
| Neutralização: ácido forte / base forte                                     | HCl                                           | NaOH                                           | Fenolftaleína                                      |
| Neutralização: ácido fraco / base forte                                     | CH <sub>3</sub> COOH                          | NaOH                                           | Fenolftaleína                                      |
| Padronização de HCl <sup>I</sup>                                            | HCl                                           | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>                | Fenolftaleína e Verde de bromocresol <sup>II</sup> |
| Neutralização: base fraca / ácido forte                                     | NH <sub>3</sub>                               | HCl                                            | Verde de Bromocresol                               |
| Precipitação: método de Mohr                                                | Cl <sup>-</sup>                               | AgNO <sub>3</sub>                              | Cromato de Potássio                                |
| Precipitação: método de Fajans <sup>III</sup>                               | Cl <sup>-</sup>                               | AgNO <sub>3</sub>                              | Diclorofluoresceína                                |
| Padronização do Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>IV</sup> | Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>  | Amido                                              |
| Oxi-redução: iodometria <sup>V</sup>                                        | NaClO                                         | Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | Amido                                              |
| Padronização do KMnO <sub>4</sub> <sup>VI</sup>                             | KMnO <sub>4</sub>                             | Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>  | KMnO <sub>4</sub>                                  |
| Oxi-redução: permanganometria <sup>VII</sup>                                | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>                 | KMnO <sub>4</sub>                              | KMnO <sub>4</sub>                                  |

- I. Próximo ao 2º ponto de equivalência foi realizado aquecimento até ebulição para eliminação de gás carbônico.
- II. Fenolftaleína para visualização do primeiro ponto final e verde de bromocresol para visualização do segundo ponto final.
- III. Foi adicionada ao meio dextrina branca 1% em água para impedir a coagulação do precipitado no ponto final.
- IV. Meio ácido clorídrico (concentrado) para acelerar a reação.
- V. Idem III mas meio ácido acético (concentrado).
- VI. Meio ácido sulfúrico (1 : 8 V/V) e aquecimento a 90°C antes da titulação para acelerar a reação.
- VII. Meio ácido sulfúrico (1 : 8 V/V) antes da titulação para catalisar a reação.

Tabela 11: Relação dos conjuntos de pipetas e buretas usados nas titulações

| Conjunto    | I  | II | III |
|-------------|----|----|-----|
| Pipeta (mL) | 10 | 15 | 25  |
| Bureta (mL) | 25 | 25 | 50  |

## **CAPÍTULO 7: RESULTADOS E DISCUSSÃO**

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 7.1 – EXATIDÃO E PRECISÃO

Os dados obtidos estão apresentados de forma resumida nas Tabelas 12 e 13, onde aparecem as médias das 10 replicatas ( $\bar{C}$ ) e as estimativas do desvio padrão para as 10 replicatas ( $s$ ).

Tabela 12: Informações sobre os resultados obtidos nas padronizações realizadas

| Titulação                                                     | Volume da bureta (mL) | Indivíduo A                      |                            | Indivíduo B                      |                            |
|---------------------------------------------------------------|-----------------------|----------------------------------|----------------------------|----------------------------------|----------------------------|
|                                                               |                       | $\bar{C}$ (mol L <sup>-1</sup> ) | $s$ (mol L <sup>-1</sup> ) | $\bar{C}$ (mol L <sup>-1</sup> ) | $s$ (mol L <sup>-1</sup> ) |
| Padronização de NaOH                                          | 25                    | 0,1028                           | 0,0036                     | 0,1038                           | 0,0058                     |
|                                                               | 50                    | 0,1029                           | 0,0021                     | 0,1028                           | 0,0066                     |
| Padronização de HCl                                           | 25                    | 0,1574                           | 0,0030                     | 0,1489                           | 0,0088                     |
|                                                               | 50                    | 0,1577                           | 0,0024                     | 0,1464                           | 0,0030                     |
| Padronização de Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 25                    | 0,0236                           | 0,0090                     | 0,0216                           | 0,0047                     |
|                                                               | 50                    | 0,0238                           | 0,0058                     | 0,0216                           | 0,0027                     |
| Padronização de KMnO <sub>4</sub>                             | 25                    | 0,0172                           | 0,0031                     | 0,02069                          | 0,0021                     |
|                                                               | 50                    | 0,0174                           | 0,0032                     | 0,02040                          | 0,0013                     |

Os valores de concentração obtidos para cada solução padronizada (10 valores com bureta de 25 mL e 10 valores com bureta de 50 mL) e de cada indivíduo foram comparados em termos de precisão pelo teste F para um intervalo de confiança de 95 %. Exceto na padronização de HCl do indivíduo B, não houve diferença significativa na precisão destes valores. Isto permite supor que a diminuição do volume da bureta de 50 mL para 25 mL não comprometeu a precisão dos resultados enquanto permite a redução de 50 % do consumo de reagentes e de resíduos gerados.

Na padronização de HCl do indivíduo B, considerou-se a concentração da solução padronizada como a média do conjunto de dados mais preciso, isto é, que apresentou menor estimativa de desvio padrão (bureta de 50 mL). Para as demais padronizações, a concentração da solução padronizada foi determinada pela média dos 20 valores, já que não apresentaram diferença significativa na precisão.

Comparando-se as estimativas do desvio padrão nos dados da Tabela 12, observou-se que nas padronizações do  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  e do  $\text{KMnO}_4$  os dados do indivíduo B foram mais precisos do que os do indivíduo A.

Já os dados da Tabela 13, indicaram que cerca de 69 % dos casos, os dados do indivíduo A foram os mais precisos. Possivelmente, isto se deve à habilidade em práticas laboratoriais do indivíduo A que já é um Bacharel formado, enquanto o indivíduo B é um aluno em início de curso. Isto também foi evidenciado pela rejeição de algumas medidas de B ao se aplicar o teste Q 95%.

Tabela 13: Informações sobre os resultados obtidos nas titulações realizadas

| SC <sup>I</sup> | Titulação                                                                               | Conjunto | Indivíduo A                                       |                              |                                           | Indivíduo B                                       |                              |                                           |
|-----------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|----------|---------------------------------------------------|------------------------------|-------------------------------------------|---------------------------------------------------|------------------------------|-------------------------------------------|
|                 |                                                                                         |          | $\bar{C}$<br>(mol L <sup>-1</sup> ) <sup>II</sup> | Teste<br>Q95% <sup>III</sup> | s<br>(mol L <sup>-1</sup> ) <sup>IV</sup> | $\bar{C}$<br>(mol L <sup>-1</sup> ) <sup>II</sup> | Teste<br>Q95% <sup>III</sup> | s<br>(mol L <sup>-1</sup> ) <sup>IV</sup> |
| 1               | Neutralização:<br>ácido forte com<br>base forte<br>(HCl/NaOH)                           | I        | 0,0969                                            | 0                            | 0,0004                                    | 0,110                                             | 0                            | 0,001                                     |
|                 |                                                                                         | II       | 0,09695                                           | 0                            | 0,00017                                   | 0,1114                                            | 0                            | 0,0006                                    |
|                 |                                                                                         | III      | 0,09711                                           | 0                            | 0,00015                                   | 0,1106                                            | 0                            | 0,0005                                    |
| 2               | Neutralização:<br>ácido fraco com<br>base forte<br>(CH <sub>3</sub> COOH/NaOH)          | I        | 0,0945                                            | 0                            | 0,0027                                    | 0,0950                                            | 0                            | 0,0006                                    |
|                 |                                                                                         | II       | 0,09536                                           | 0                            | 0,00025                                   | 0,09476                                           | 0                            | 0,00041                                   |
|                 |                                                                                         | III      | 0,09500                                           | 0                            | 0,00015                                   | 0,09545                                           | 0                            | 0,00029                                   |
| 3               | Neutralização:<br>base fraca com<br>ácido forte<br>(NH <sub>3</sub> /HCl)               | I        | 0,149                                             | 0                            | 0,001                                     | 0,150                                             | 0                            | 0,002                                     |
|                 |                                                                                         | II       | 0,1520                                            | 0                            | 0,0004                                    | 0,1508                                            | 0                            | 0,0006                                    |
|                 |                                                                                         | III      | 0,1509                                            | 0                            | 0,0003                                    | 0,1470                                            | 0                            | 0,0009                                    |
| 4               | Precipitação:<br>método de Mohr<br>(NaCl/AgNO <sub>3</sub> )                            | I        | 0,121                                             | 0                            | 0,001                                     | 0,120                                             | 0                            | 0,001                                     |
|                 |                                                                                         | II       | 0,1214                                            | 0                            | 0,0002                                    | 0,1205                                            | 1                            | 0,0002                                    |
|                 |                                                                                         | III      | 0,1224                                            | 0                            | 0,0002                                    | 0,1220                                            | 0                            | 0,0002                                    |
| 5               | Precipitação:<br>método de Fajans<br>(NaCl/AgNO <sub>3</sub> )                          | I        | 0,121                                             | 0                            | 0,001                                     | 0,121                                             | 0                            | 0,001                                     |
|                 |                                                                                         | II       | 0,1214                                            | 0                            | 0,0002                                    | 0,1207                                            | 0                            | 0,0001                                    |
|                 |                                                                                         | III      | 0,1221                                            | 0                            | 0,0002                                    | 0,1217                                            | 0                            | 0,0002                                    |
| 6               | Oxi-redução:<br>iodometria<br>(NaClO/Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )    | I        | 0,0235                                            | 0                            | 0,0079                                    | 0,0225                                            | 0                            | 0,0016                                    |
|                 |                                                                                         | II       | 0,02222                                           | 0                            | 0,00038                                   | 0,02248                                           | 0                            | 0,00010                                   |
|                 |                                                                                         | III      | 0,02301                                           | 0                            | 0,00025                                   | 0,02247                                           | 1                            | 0,00019                                   |
| 7               | Oxi-redução:<br>permanganometria<br>(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /KMnO <sub>4</sub> ) | I        | 0,0430                                            | 0                            | 0,0014                                    | 0,0375                                            | 1                            | 0,0013                                    |
|                 |                                                                                         | II       | 0,05753                                           | 0                            | 0,00075                                   | 0,03745                                           | 1                            | 0,00086                                   |
|                 |                                                                                         | III      | 0,05731                                           | 0                            | 0,00042                                   | 0,03774                                           | 1                            | 0,00046                                   |

<sup>I</sup> SC = sequência cronológica de realização das titulações

<sup>II</sup> média das 10 replicatas

<sup>III</sup> número de resultados rejeitados pelo teste Q com 95 % de confiança

<sup>IV</sup> estimativa do desvio padrão

Na Tabela 13, as titulações foram ordenadas na seqüência cronológica em que foram realizadas. Ou seja, a primeira titulação realizada (1) foi a de neutralização ácido forte com base forte, e a última (7) foi a permanganometria. Isto foi feito para investigar se o aprimoramento das habilidades de trabalho no laboratório, adquiridas com a continuidade de experimentos, têm algum efeito nos resultados obtidos.

As concentrações médias das soluções padronizadas e de algumas soluções tituladas não foram comparadas entre os indivíduos por se tratarem de soluções diferentes. Apenas as concentrações das soluções de uso comum, isto é, ácido acético, hidróxido de amônio e cloreto de sódio (titulações 2, 3, 4 e 5 da Tabela 13), determinadas pelos indivíduos foram comparadas. Esta avaliação foi feita com o teste *t* para comparação entre médias de duas amostragens, com um intervalo de confiança de 95 %. (Miller, 1993)

Antes de aplicar o teste *t*, comparou-se a precisão (teste *F* 95 %) dos dados obtidos com os 3 conjuntos pelos indivíduo **A** e **B**. A precisão de **A** e **B** não apresentou diferença significativa para as seguintes situações:

- Titulação 2: Conjunto 2
- Titulação 3: Conjunto 2
- Titulação 4: Conjuntos 2 e 3
- Titulação 5: Conjuntos 1, 2 e 3

Então, para estas situações, aplicou-se o teste *t*, pelas Equações 21 e 22:

$$s^2 = \frac{((n_A - 1) \times s_A^2 + (n_B - 1) \times s_B^2)}{(n_A + n_B - 2)} \quad (21)$$

$$t = \frac{(\bar{X}_A - \bar{X}_B)}{s \times \sqrt{\left(\frac{1}{n_A} + \frac{1}{n_B}\right)}} \quad (22)$$

onde:  $n_A$  e  $n_B$  são o número de medidas de **A** e **B**, respectivamente

$s_A$  e  $s_B$  são as estimativas do desvio padrão das  $n$  medidas de **A** e **B**

$\bar{X}_A$  e  $\bar{X}_B$  são os valores das médias das  $n$  medidas de **A** e **B**

Os valores resultantes destes cálculos estão expostos na Tabela 14.

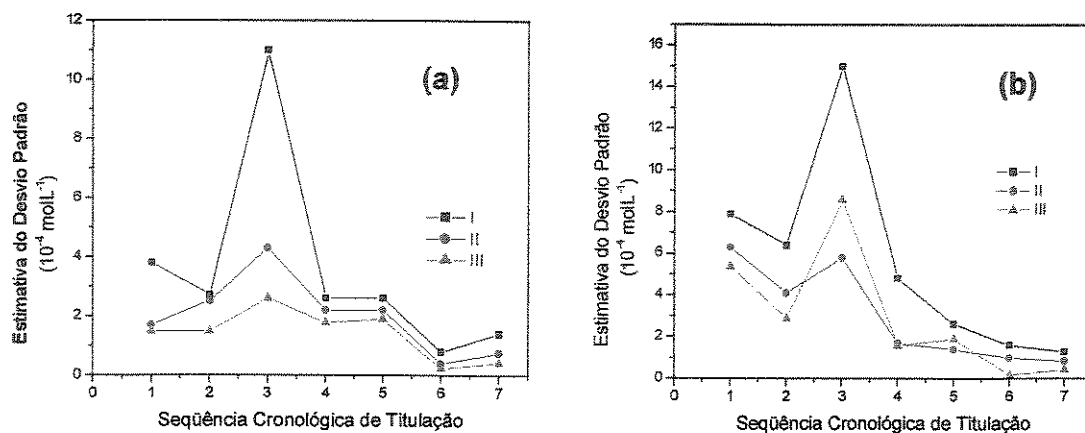
Tabela 14: Valores de  $s$  e  $t$  calculados a partir das Equações 21 e 22

| SC <sup>1</sup> | Titulação                                                                | Conjunto | $s$<br>( $10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup> ) | $t$  |
|-----------------|--------------------------------------------------------------------------|----------|------------------------------------------|------|
| 2               | Neutralização: ácido fraco com base forte<br>(CH <sub>3</sub> COOH/NaOH) | II       | 1,5                                      | 3,91 |
| 3               | Neutralização: ácido fraco com ácido forte<br>(NH <sub>3</sub> /HCl)     | II       | 5,1                                      | 5,25 |
| 4               | Precipitação: método de Mohr (NaCl/AgNO <sub>3</sub> )                   | II       | 2,0                                      | 9,76 |
|                 |                                                                          | III      | 1,7                                      | 5,37 |
| 5               | Precipitação: método de Fajans (NaCl/AgNO <sub>3</sub> )                 | I        | 2,6                                      | 0    |
|                 |                                                                          | II       | 1,9                                      | 8,46 |
|                 |                                                                          | III      | 1,9                                      | 4,67 |

<sup>1</sup> SC = sequência cronológica

Exceto para a situação envolvendo o conjunto I do método de Fajans, o valor de  $t$  experimental foi maior do que o valor de  $t$  tabelado. Então, de maneira geral, não houve exatidão entre os dados dos dois indivíduos. Ou seja, a exatidão das medidas de um indivíduo sempre foi significativamente diferente em relação à do indivíduo mais habilidoso nas práticas laboratoriais, para quaisquer relações de volumes de pipeta e bureta trabalhadas (conjuntos I, II e III).

As curvas da Figura 9 descrevem a variação da precisão das medidas em função desta sequência cronológica da realização das titulações, para se avaliar o efeito do treinamento prático na qualidade dos resultados. Para construir essa figura, optou-se por usar um maior número de significativos para as estimativas do desvio padrão, objetivando-se identificar as pequenas diferenças apresentadas entre os conjuntos de dados.



**Figura 9:** Relação da precisão dos indivíduos A (a) e B (b) com a seqüência cronológica de titulação para os 3 conjuntos de pipeta/bureta (I, II e III)

Uma comparação entre os dados dos conjuntos (I, II e III) de uma mesma titulação (Figura 9) indica que nos resultados do indivíduo A, a variação da precisão é sempre igual a: III > II > I. Ou seja, quanto maior o volume da bureta e da pipeta, mais precisos foram os resultados. Nas análises do indivíduo B, esta seqüência só não foi obedecida para as titulações de ácido forte com base fraca (3) e de Fajans (5), sendo o conjunto II mais preciso do que o III.

Segundo as curvas da Figura 9, de modo geral, a prática adquirida com as repetidas titulações melhorou os resultados (menores estimativas de desvio padrão), o que foi mais pronunciado para o indivíduo B. Confirma-se assim que resultados mais precisos são resultado de boas práticas de laboratório.

Para verificar se a precisão dos resultados é afetada pelo grau de dificuldade da titulação, cada indivíduo ordenou as titulações numa seqüência em função do grau de dificuldade (Tabela 15). Para isso foram considerados critérios como a dificuldade no preparo da titulação (meio reacional onde está o titulado) e na visualização da viragem do indicador.

Tabela 15: Grau de Dificuldade para as titulações realizadas segundo a opinião de cada indivíduo

| Titulação                                                                         | Grau de Dificuldade <sup>I</sup> |                   |
|-----------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------|-------------------|
|                                                                                   | Indivíduo A                      | Indivíduo B       |
| Neutralização: ácido forte / base forte (HCl/NaOH)                                | 1 <sup>II</sup>                  | 1 <sup>II</sup>   |
| Neutralização: ácido fraco / base forte (CH <sub>3</sub> COOH/NaOH)               | 1,1 <sup>II</sup>                | 1,1 <sup>II</sup> |
| Neutralização: base fraca com ácido forte (NH <sub>3</sub> /HCl)                  | 2                                | 2                 |
| Precipitação: método de Mohr (NaCl/AgNO <sub>3</sub> )                            | 4                                | 4                 |
| Precipitação: método de Fajans (NaCl/AgNO <sub>3</sub> )                          | 5                                | 6                 |
| Oxi-redução: iodometria (NaClO/Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )    | 6                                | 5                 |
| Oxi-redução: permanganometria (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /KMnO <sub>4</sub> ) | 3                                | 3                 |

<sup>I</sup> Quanto maior o Grau, mais difícil foi considerada a titulação.

<sup>II</sup> Estas titulações foram classificadas com o mesmo Grau de Dificuldade. Foram apresentadas separadamente para facilitar sua identificação na Figura 10.

A partir destas seqüências de grau de dificuldade e das estimativas do desvio padrão já utilizadas na construção da Figura 9, foram construídas as curvas da Figura 10. Estas curvas indicam que a precisão das medidas não está relacionada à facilidade da titulação. É conveniente lembrar que as referidas curvas foram traçadas considerando-se as seqüências elaboradas por cada indivíduo e, por tanto, são distintas.

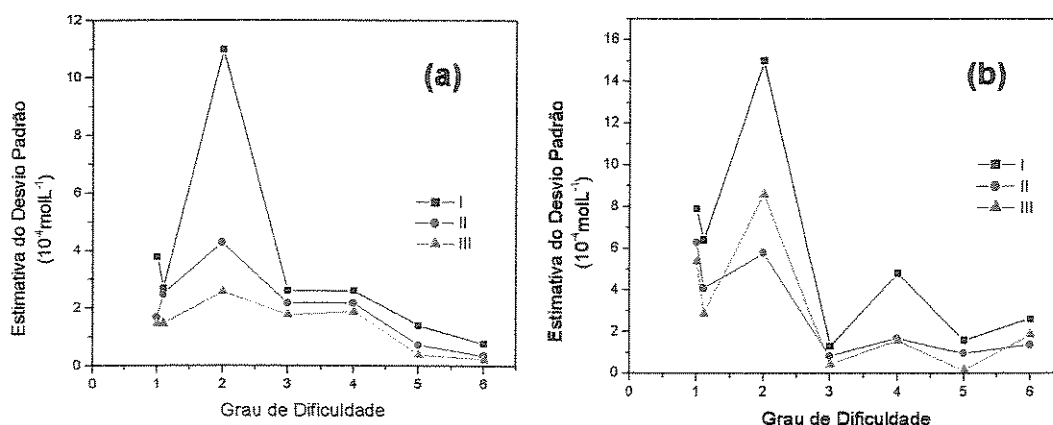


Figura 10: Relação da precisão dos indivíduos A (a) e B (b) para os 3 conjuntos de pipeta/bureta (I, II e III) com o Grau de Dificuldade das titulações

Baccan e colaboradores (Baccan *et al.*, 2001) sugerem que as titulações sejam realizadas com o conjunto III (pipeta de 25 mL e bureta de 50 mL), mas tem sido notada a utilização de outros conjuntos em experimentos didáticos. Para verificar a adequação do uso de outros conjuntos, comparou-se a precisão dos dados obtidos com os 3 conjuntos, pelo teste F 95 %, considerando-se os dados obtidos pelo conjunto III como sendo referência. Esta comparação aparece na Tabela 16, onde o símbolo (=) indica que os conjuntos de dados não apresentaram diferença significativa e símbolo ( $\neq$ ) expressa o contrário.

Tabela 16: Comparação da precisão dos dados obtida pelos conjuntos I e II em relação ao III através do teste F 95 %.

| Titulação                                                                         | Indivíduo A    |                 | Indivíduo B    |                 |
|-----------------------------------------------------------------------------------|----------------|-----------------|----------------|-----------------|
|                                                                                   | I $\times$ III | II $\times$ III | I $\times$ III | II $\times$ III |
| Neutralização: ácido forte / base forte (HCl/NaOH)                                | $\neq$         | =               | =              | =               |
| Neutralização: ácido fraco / base forte (CH <sub>3</sub> COOH/NaOH)               | =              | $\neq$          | $\neq$         | =               |
| Neutralização: base fraca / ácido forte (NH <sub>3</sub> /HCl)                    | $\neq$         | =               | =              | =               |
| Precipitação: método de Mohr (NaCl/AgNO <sub>3</sub> )                            | =              | =               | $\neq$         | =               |
| Precipitação: método de Fajans (NaCl/AgNO <sub>3</sub> )                          | =              | =               | =              | =               |
| Oxi-redução: iodometria (NaClO/Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )    | $\neq$         | =               | $\neq$         | $\neq$          |
| Oxi-redução: permanganometria (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /KMnO <sub>4</sub> ) | $\neq$         | =               | $\neq$         | =               |

A redução da pipeta de 25 mL para a de 15 mL e da bureta de 50 mL para a de 25 mL (conjuntos III e II, respectivamente) não gerou diferença significativa em qualquer resultado do indivíduo A. Para o indivíduo B, apenas os resultados da titulação iodométrica apresentou diferença significativa na precisão dos conjuntos III e II.

Já as reduções de volumes do conjunto III para o I comprometeram a precisão em 57 % dos resultados, tanto do indivíduo A quanto de B. Isso indica que a substituição do conjunto III pelo II é pertinente já que não proporciona variação significativa na precisão dos resultados. Por outro lado, esta variação

ocorre na substituição pelo conjunto I, que, portanto, parece ser inadequada para fins didáticos quando se pretende considerar a qualidade dos resultados obtidos pelos estudantes nas avaliações e para se manter coerência entre características de desempenho da volumetria discutidos teoricamente com os valores experimentais obtidos.

Com relação ao processo de ensino/aprendizagem das técnicas, a redução dos volumes parece ser indiferente, uma vez que todas as etapas da titulação são realizadas da mesma maneira, levadas em consideração as devidas proporções de massa e volume. Segundo Micaroni e colaboradores (Micaroni *et al.*, 2000) e Andrews (Andrews, 1990), a redução da escala até favorece um ganho pedagógico, já que os estudantes adquirem maior segurança para trabalhar com quantidades pequenas e, como o tempo de trabalho é reduzido, mais ensaios podem ser realizados. Porém, uma das maiores vantagens é criar um ambiente favorável à disseminação de uma consciência ética e ecológica nos estudantes, com relação aos benefícios da redução de consumo de reagentes e de geração de resíduos no laboratório.

Da mesma forma, acredita-se que o aprendizado dos princípios conceituais não seja comprometido pela redução da escala proposta, o que já foi confirmado, pelo menos em parte, ao se verificar que o desempenho analítico não é comprometido.

## **7.2 – REDUÇÃO DE ESCALA: RELAÇÃO CUSTO-BENEFÍCIO**

Após constatar que o desempenho analítico (exatidão e precisão) não é comprometido ao se utilizar um conjunto envolvendo pipeta de 15 mL e bureta de 25 mL ao invés de 25 mL e 50 mL, realizou-se estudo relacionando a quantidade de reagentes consumidos e produtos gerados nestas duas situações.

Este estudo envolveu uma estimativa do consumo de reagente de cada aluno de graduação para realizar as padronizações e titulações propostas neste trabalho em triplicata, como normalmente é realizado em disciplinas de graduação.

---

Com base nestes dados, estimou-se a quantidade aproximada de resíduo líquido gerado por aluno. Cabe ressaltar que este resíduo engloba inclusive aqueles produtos gerados que não requerem tratamento e que podem ser descartados diretamente na pia. Os resultados são apresentados nas Tabelas 17-26.

Tabela 17: Estimativa da quantidade de reagentes usados e de resíduo líquido gerado por aluno para a padronização, em triplicata, de NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>

| Reagente                    | Bureta (mL) |      |
|-----------------------------|-------------|------|
|                             | 25          | 50   |
| Água Destilada (mL)         | 135         | 225  |
| Biftalato de Potássio (g)   | 1,2         | 2,4  |
| Etanol (μL)                 | 23          | 23   |
| Fenolftaleína (mg)          | 0,23        | 0,23 |
| Hidróxido de Sódio (g)      | 0,18        | 0,54 |
| Resíduo Líquido Gerado (mL) | 135         | 225  |

Tabela 18: Estimativa da quantidade de reagentes usados e de resíduo líquido gerado por aluno para a titulação, em triplicata, de HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> com NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>

| Reagente                                     | Conjunto |      |
|----------------------------------------------|----------|------|
|                                              | II       | III  |
| Ácido Clorídrico 12 mol L <sup>-1</sup> (mL) | 0,6      | 0,8  |
| Água Destilada (mL)                          | 140      | 215  |
| Etanol (μL)                                  | 23       | 23   |
| Fenolftaleína (mg)                           | 0,23     | 0,23 |
| Hidróxido de Sódio (g)                       | 0,18     | 0,54 |
| Resíduo Líquido Gerado (mL)                  | 140      | 216  |

Tabela 19: Estimativa da quantidade de reagentes usados e de resíduo líquido gerado por aluno para a titulação, em triplicata, de HAc 0,1 mol L<sup>-1</sup> com NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>

| Reagente                                    | Conjunto |      |
|---------------------------------------------|----------|------|
|                                             | II       | III  |
| Ácido Acético 17,5 mol L <sup>-1</sup> (mL) | 0,3      | 0,6  |
| Água Destilada (mL)                         | 140      | 215  |
| Etanol (μL)                                 | 23       | 23   |
| Fenolftaleína (mg)                          | 0,23     | 0,23 |
| Hidróxido de Sódio (g)                      | 0,18     | 0,54 |
| Resíduo Líquido Gerado (mL)                 | 140      | 216  |

Tabela 20: Estimativa da quantidade de reagentes usados e de resíduo líquido gerado por aluno para a padronização, em triplicata, de HCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$

| Reagente                                      | Bureta (mL) |     |
|-----------------------------------------------|-------------|-----|
|                                               | 25          | 50  |
| Ácido Clorídrico $12 \text{ mol L}^{-1}$ (mL) | 0,8         | 1,2 |
| Água Destilada (mL)                           | 130         | 210 |
| Bicarbonato de Sódio (g)                      | 0,5         | 1   |
| Fenolftaleína ( $\mu\text{g}$ )               | 75          | 75  |
| Hidróxido de Sódio ( $\mu\text{g}$ )          | 11          | 11  |
| Verde de Bromocresol ( $\mu\text{g}$ )        | 60          | 60  |
| Resíduo Líquido Gerado (mL)                   | 131         | 211 |

Tabela 21: Estimativa da quantidade de reagentes usados e de resíduo líquido gerado por aluno para a titulação, em triplicata, de  $\text{NH}_3$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  com HCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$

| Reagente                                         | Conjunto |     |
|--------------------------------------------------|----------|-----|
|                                                  | II       | III |
| Ácido Clorídrico $12 \text{ mol L}^{-1}$ (mL)    | 0,8      | 1   |
| Água Destilada (mL)                              | 140      | 215 |
| Hidróxido de Amônio $15 \text{ mol L}^{-1}$ (mL) | 0,3      | 0,5 |
| Hidróxido de Sódio ( $\mu\text{g}$ )             | 10       | 10  |
| Verde de Bromocresol ( $\mu\text{g}$ )           | 60       | 60  |
| Resíduo Líquido Gerado (mL)                      | 141      | 217 |

Tabela 22: Estimativa da quantidade de reagentes usados e de resíduo líquido gerado por aluno para a titulação, em triplicata, de  $\text{Cl}^-$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  com  $\text{AgNO}_3$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  pelo método de Mohr

| Reagente                    | Conjunto |     |
|-----------------------------|----------|-----|
|                             | II       | III |
| Água Destilada (mL)         | 145      | 220 |
| Cloreto de Sódio (g)        | 0,1      | 0,2 |
| Cromato de Potássio (mg)    | 25       | 25  |
| Nitrato de Prata (g)        | 1,5      | 2,5 |
| Resíduo Líquido Gerado (mL) | 145      | 220 |

Tabela 23: Estimativa da quantidade de reagentes usados e de resíduo líquido gerado por aluno para a titulação, em triplicata, de  $\text{Cl}^-$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  com  $\text{AgNO}_3$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  pelo método de Fajans

| Reagente                     | Conjunto |     |
|------------------------------|----------|-----|
|                              | II       | III |
| 4,5 Diclorofluoresceína (mg) | 0,3      | 0,6 |
| Água Destilada (mL)          | 160      | 255 |
| Cloreto de Sódio (g)         | 0,1      | 0,2 |
| Dextrina Branca (g)          | 0,2      | 0,4 |
| Nitrato de Prata (g)         | 1,5      | 2,5 |
| Resíduo Líquido Gerado (mL)  | 160      | 254 |

Tabela 24 Estimativa da quantidade de reagentes usados e de resíduo líquido gerado por aluno para a padronização, em triplicata, de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$

| Reagente                                      | Bureta (mL) |      |
|-----------------------------------------------|-------------|------|
|                                               | 25          | 50   |
| Ácido Bórico (mg)                             | 2           | 3    |
| Ácido Clorídrico $12 \text{ mol L}^{-1}$ (mL) | 3           | 6    |
| Água Destilada (mL)                           | 110         | 175  |
| Amido (mg)                                    | 20          | 30   |
| Carbonato de Cálcio (mg)                      | 1           | 3    |
| Dicromato de Potássio (g)                     | 0,06        | 0,12 |
| Iodeto de Potássio (g)                        | 1           | 2    |
| Tiossulfato de Sódio (g)                      | 0,6         | 0,8  |
| Resíduo Líquido Gerado (mL)                   | 113         | 181  |

Tabela 25: Estimativa do consumo de reagentes e resíduo líquido gerado por aluno para a titulação, em triplicata, de  $\text{ClO}^-$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  com  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  pelo método iodométrico

| Reagente                                     | Conjunto |      |
|----------------------------------------------|----------|------|
|                                              | II       | III  |
| Ácido Acético $17,5 \text{ mol L}^{-1}$ (mL) | 20       | 30   |
| Ácido Bórico (mg)                            | 10       | 20   |
| Água Destilada (mL)                          | 145      | 150  |
| Amido (mg)                                   | 0,03     | 0,09 |
| Hipoclorito de sódio (mL)                    | 4        | 7    |
| Iodeto de Potássio (g)                       | 5        | 9    |
| Tiossulfato de Sódio (g)                     | 0,6      | 0,9  |
| Resíduo Líquido Gerado (mL)                  | 169      | 187  |

Tabela 26 Estimativa do consumo de reagentes e resíduo líquido gerado por aluno para a padronização, em triplicata, de  $\text{KMnO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$

| Reagente                                     | Bureta (mL) |     |
|----------------------------------------------|-------------|-----|
|                                              | 25          | 50  |
| Ácido Sulfúrico $18 \text{ mol L}^{-1}$ (mL) | 3           | 5   |
| Água Destilada (mL)                          | 200         | 235 |
| Oxalato de Sódio (g)                         | 0,3         | 0,6 |
| Permanganato de Potássio (g)                 | 0,3         | 0,4 |
| Resíduo Líquido Gerado (mL)                  | 203         | 240 |

Tabela 27: Estimativa do consumo de reagentes e resíduo líquido gerado por aluno para a titulação, em triplicata, de  $\text{H}_2\text{O}_2$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  com  $\text{KMnO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$

| Reagente                                     | Conjunto |     |
|----------------------------------------------|----------|-----|
|                                              | II       | III |
| Ácido Sulfúrico $18 \text{ mol L}^{-1}$ (mL) | 3        | 5   |
| Água Destilada (mL)                          | 115      | 175 |
| Água Oxigenada (mL)                          | 50       | 80  |
| Permanganato de Potássio (g)                 | 0,3      | 0,4 |
| Resíduo Líquido Gerado (mL)                  | 168      | 260 |

Nas padronizações de ácido e de base e nas titulações de neutralização, os resíduos gerados não são tão críticos com relação à toxicidade e, desde que neutralizados corretamente, podem ser descartados na pia sob fluxo de água corrente. Nestes casos, portanto, pode-se dizer que a redução da escala favorece principalmente a economia financeira, uma vez que o consumo de menor quantidade de reagentes requer menores investimentos na compra de materiais.

Para as demais titulações, os resíduos gerados precisam ser tratados adequadamente, principalmente devido à presença de metais pesados.

Na determinação argentimétrica de cloreto, por exemplo, a espécie  $\text{Ag}^+$  gerada deve ser cuidadosamente tratada, inclusive para eventual recuperação. Se a determinação for feita pelo método de Mohr, ainda se deve tratar o  $\text{Cr}^{3+}$  gerado; espécie crítica resultante também da padronização do tiosulfato de sódio.

Espécies contendo manganês são tóxicas,  $\text{KMnO}_4$  é um reagente de titulação redox que gera  $\text{MnO}_2$ , e merecem atenção especial. Geralmente, permanganato é reduzido com bissulfito de sódio em ácido sulfúrico. Manganês II

pode ser precipitado com hidróxido de sódio e segregado para descarte. Para estes casos, então, além do ganho financeiro, a redução da escala proporciona menor quantidade de resíduos tóxicos para serem tratados. (Prudent Practices for Disposal of Chemicals from Laboratories, 1983)

A redução da escala permite diminuir o custo de todas as titulações propostas. Considerando-se que, em média, uma turma de um curso de graduação tenha 50 alunos, estimou-se a economia por turma com a redução da escala, com o uso de pipeta de 15 mL e bureta de 25 mL (conjunto II) em substituição a pipeta de 25 mL e bureta de 50 mL (conjunto III).

Esta estimativa foi baseada no menor preço dos reagentes e vidrarias (considerando 1 pipeta e 1 bureta para cada aluno), obtidos em cotações com 3 empresas especializadas.

A Tabela 28 permite verificar que para uma turma de 50 alunos, ao se utilizar o conjunto II ao invés do III, há uma economia de R\$ 2395,00 de recursos gerais, incluindo a vidraria e os reagentes, representando redução de ~ 10 %.

Cabe ressaltar que a aquisição de pipetas e buretas não representa despesa em todos os períodos letivos uma vez que não são descartáveis e representam a maior fração do custo do material necessário (~ 98 %). Por outro lado, os reagentes devem ser adquiridos em todos os períodos de aulas com experimentos de volumetria sobre volumetria. Então, sem contar o custo da vidraria, a substituição do conjunto III pelo conjunto II representa uma economia de 64 % de custos com material para essas aulas. Dados destes valores são descritos na Tabela 29.

Estes valores ainda não incluem os custos relacionados com o tratamento dos resíduos, o que certamente aumenta ainda mais a economia com a redução da escala dos experimentos. Isto deve indicar a validade da redução proposta principalmente considerando-se que não há comprometimento da qualidade dos resultados nem da eficiência do processo de ensino/aprendizagem, o qual pode inclusive ser favorecido com o emprego de quantidades menores de reagentes, como já foi discutido.

Tabela 28: Estimativa de custos com experimentos de volumetria para 50 alunos

| Titulação                                                                  | Conjunto II*<br>(R\$) | Conjunto III*<br>(R\$) | Redução<br>(R\$) |
|----------------------------------------------------------------------------|-----------------------|------------------------|------------------|
| Conjunto de vidraria                                                       |                       |                        |                  |
| Padronização do NaOH                                                       | 1765,00               | 1890,00                | 125,00           |
| Neutralização: HCl com NaOH                                                | 2480,00               | 2730,00                | 250,00           |
| Neutralização: HAc com NaOH                                                | 2480,00               | 2730,00                | 250,00           |
| Padronização do HCl                                                        | 1755,00               | 1885,00                | 130,00           |
| Neutralização: $\text{NH}_3$ com HCl                                       | 2475,00               | 2725,00                | 250,00           |
| Precipitação: método de Mohr                                               | 2530,00               | 2820,00                | 290,00           |
| Precipitação: método de Fajans                                             | 2540,00               | 2830,00                | 290,00           |
| Padronização do $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$                          | 1765,00               | 1905,00                | 140,00           |
| Oxi-redução (iodometria): NaClO com $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$      | 2555,00               | 2855,00                | 300,00           |
| Padronização do $\text{KMnO}_4$                                            | 1760,00               | 1890,00                | 130,00           |
| Oxi-redução (permanganometria): $\text{H}_2\text{O}_2$ com $\text{KMnO}_4$ | 2495,00               | 2735,00                | 240,00           |
| <b>Total</b>                                                               | <b>24600,00</b>       | <b>26995,00</b>        | <b>2395,00</b>   |

\* Conjunto II: pipeta de 15 mL e bureta de 25 mL

Conjunto III: pipeta de 25 mL e bureta de 50 mL

Tabela 29: Estimativa de custos de reagentes para experimentos de volumetria para 50 alunos

| Titulação                                                                  | Conjunto II*<br>(R\$) | Conjunto III*<br>(R\$) | Redução<br>(R\$) |
|----------------------------------------------------------------------------|-----------------------|------------------------|------------------|
| Padronização do NaOH                                                       | 30,00                 | 36,00                  | 6,00             |
| Neutralização: HCl com NaOH                                                | 23,00                 | 36,00                  | 13,00            |
| Neutralização: HAc com NaOH                                                | 23,00                 | 36,00                  | 13,00            |
| Padronização do HCl                                                        | 20,00                 | 31,00                  | 11,00            |
| Neutralização: $\text{NH}_3$ com HCl                                       | 18,00                 | 31,00                  | 13,00            |
| Precipitação: método de Mohr                                               | 13,00                 | 126,00                 | 53,00            |
| Precipitação: método de Fajans                                             | 83,00                 | 136,00                 | 53,00            |
| Padronização do $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$                          | 30,00                 | 51,00                  | 21,00            |
| Oxi-redução (iodometria): NaClO com $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$      | 98,00                 | 161,00                 | 63,00            |
| Padronização do $\text{KMnO}_4$                                            | 25,00                 | 36,00                  | 11,00            |
| Oxi-redução (permanganometria): $\text{H}_2\text{O}_2$ com $\text{KMnO}_4$ | 38,00                 | 41,00                  | 3,00             |
| <b>Total</b>                                                               | <b>461,00</b>         | <b>721,00</b>          | <b>260,00</b>    |

\* Conjunto II: pipeta de 15 mL e bureta de 25 mL

Conjunto III: pipeta de 25 mL e bureta de 50 mL

## **CAPÍTULO 8: CONCLUSÕES**

## CONCLUSÕES

Desde o século XVIII, a análise volumétrica tem aplicação intensa e consagrada na indústria, além de outros laboratórios de rotina. Assim como muitos conceitos químicos foram consolidados com o desenvolvimento da volumetria, é inegável a relevância dos métodos volumétricos para o aprendizado de Química. Uma breve avaliação de usos correntes da volumetria pode ser um bom instrumento de convencimento.

A consulta a uma coleção de referência atual (AOAC, 1997) indicou que 17 % de seus métodos de análise envolvem titulação. Isto ilustra a importância e aplicabilidade da volumetria nos mais diversos segmentos de análise química.

Embora possa parecer que análises volumétricas estejam associadas com métodos ultrapassados ou obsoletos, mais de 95 % dos participantes de uma pesquisa sobre o ensino de métodos clássicos de análise, estudantes e professores envolvidos no processo ensino/aprendizagem, acreditam que estes métodos são importantes e devem ser ensinados nos cursos de graduação. Experimentos de titulação envolvendo amostras comerciais foram considerados por 92% dos entrevistados como adequados e interessantes e, portanto, devem ser realizados na graduação. Este resultado permite supor que este enfoque merece ser explorado, sendo desejável escolher amostras de interesse relacionado ao curso de graduação dos alunos envolvidos.

Diversos acontecimentos e nomes estão relacionados com a história dos métodos volumétricos e caracterizam interessante oportunidade de discussão de história da Química Analítica. Considerou-se, portanto, pertinente avaliar o contexto histórico da volumetria, incluindo o resgate de alguns trabalhos originais relacionados às análises clássicas.

Certamente, a quantidade de reagentes e resíduos envolvidos em análises volumétricas representa um aspecto negativo para valorização de seu potencial analítico nos dias de hoje. A avaliação da adequação da redução de escala nas

análises volumétricas, realizada neste trabalho, indicou que a substituição do tradicional conjunto de pipeta de 25 mL e bureta de 50 mL pelo conjunto de pipeta de 15 mL e bureta de 25 mL não compromete os resultados (precisão ou exatidão) das titulações, mesmo com experimentalista não habilitado. Isto não ocorre quando a redução envolve pipeta de 10 mL e bureta de 25 mL, pois se nota que a precisão e a exatidão não se enquadram dentro de parâmetros didáticos.

Comparando-se os dados obtidos pelos 2 indivíduos que participaram deste trabalho, verificou-se que a precisão das medidas não está relacionada à facilidade da titulação e, de uma maneira geral, é possível ressaltar que a habilidade nas práticas de laboratório tende a proporcionar resultados mais precisos. Verificou-se ainda que a exatidão das medidas de um indivíduo tende a ser significativamente diferente em relação à de um outro indivíduo que seja mais habilitado nas práticas laboratoriais, para quaisquer relações de volumes de pipeta e bureta (conjuntos I, II e III).

Cálculos estimados permitiram verificar que, na realização das atividades propostas, a quantidade de resíduos líquidos gerados pelo conjunto II é significativamente menor do que o gerado pelo conjunto III. Mesmos para os experimentos cujos resíduos não são de alta toxicidade, a redução da escala apresenta um grande aspecto positivo: o financeiro. Para uma turma de 50 alunos, experimentos volumétricos, a redução de gastos pode atingir R\$ 2395,00, com dados de cotações de janeiro de 2004. Em termos relativos, com a redução de escala proposta, considerando-se os gastos com materiais, há redução de cerca de 10 % dos custos estimados para uma turma de 50 alunos. Ao se considerar apenas os custos com reagentes, que são efetivamente as despesas a cada período letivo com experimentos envolvendo volumetria (supondo-se que a vidraria já tenha sido adquirida), a economia chega a 64 %.

---

## **CAPÍTULO 9: PERSPECTIVAS**

## PERSPECTIVAS

Como perspectiva para a continuação do trabalho, podem ser feitos estudos para o desenvolvimento de propostas experimentais motivadoras envolvendo métodos volumétricos de análise. A simulação do estudo de avaliação da redução da escala também pode servir como proposta para inserção de experimentos didáticos para estudo estatísticos de propagação de erros, que é um tema relevante em Química Analítica, mas muitas vezes pouco explorado em atividades experimentais. Tudo isso visa estimular os estudantes dentro de premissas coerentes com as Diretrizes Curriculares do curso de Graduação de Química estabelecidas pelo Ministério Da Educação do Governo do Brasil (MEC).

A aplicabilidade e adequação destas propostas deverão ser testadas junto a estudantes com posterior investigação da repercussão mediante resultados de avaliação formal e de pesquisa de opinião de estudantes e professores (questionários e/ou transcrição de diálogos registrado em áudio).

## **CAPÍTULO 10:**

## **REFERÊNCIAS**

## REFERÊNCIAS

- Abicht, S. M.; "Controlled Dynamic Titrator", *Anal. Chim. Acta* **1980**, 114, 247.
- Andrews, R.; "Microscale in High-Schools", *Scientist* **1990**, 4, 25.
- AOAC International; "Official Methods of Analysis of AOAC International", 16<sup>th</sup> ed., AOAC International: Gaithersburg, 1997.
- AOAC: <http://www.aoac.org>, acessada em 01/04/2003.
- ASTM E-288, "Specification for Volumetric Flasks", Ed. ASTM International: West Conshohocken, 2003.
- ASTM E-542, 2003, "Practice for Calibration of Volumetric Apparatus", Ed. ASTM International: West Conshohocken, 2003.
- ASTM E-694, "Standard Specification for Glass Volumetric Apparatus", Ed. ASTM International: West Conshohocken, 2003.
- ASTM E-969, "Standard Specification for Glass Volumetric (Transfer) Pipets", Ed. ASTM International: West Conshohocken, 2003.
- ASTM E-1293, "Standard Specification for Glass Measuring Pipets", Ed. ASTM International: West Conshohocken, 2003.
- Baccan, N.; Andrade, J. C.; Godinho, O. E. S.; Barone, J. S.; "Química Analítica Quantitativa Elementar", 3<sup>a</sup> ed, Edgard Blücher: São Paulo, 2001.
- Bang, J.; *Mikrocmethoden zur Blutuntersuchung*, München, 1922. *apud* Szabadváry, 1966.
- Bark, L. S.; Bark, S. M.; "Thermometric Titrimetry", Pergamon Press: London, 1969.
- Barthel, J.; "Thermometric Titrations", Ed. John Wiley & Sons: New York, 1975.
- Beck II, C. M.; "Classical Analysis: A Look at the Past, Present, and Future"; *Anal. Chem.* **1994**, 66, 224A .
- Bell, J. M.; Cowell, C. F.; "Methods for the preparation of neutral solutions os ammonium citrate", *J. Am. Chem. Soc* **1913**, 35, 49.

Bergman, T.; *Opuscula Physica et Chemica* **1779**, 1, 132. *apud* Szabadváry, 1966.

Berthollet, C. L.; *Ann. Chim.* **1789**, 2, 151. *apud* Stephen, 1980.

Berthollet, C. L.; "Elements de l'art de la teinture. Avec une description du blanchiment par l'acide muriatique oxigene", 2<sup>e</sup> ed., Paris, 1804. *apud* Szabadváry, 1966.

Bishop, E.; "Indicators", Pergamon Press: Oxford, 1972.

Boyle, R.; "Experiments upon Colors", vol. 2; London, 1663. *apud* Bishop, 1972.

Bureau International des Poids et Mesures, *Com. Cons. Quantité de Matière*, 1, 1995.

Cadore, S.; Micaroni, R. C. C.; Bueno, M. I. M. S; Jardim, W. F.; "Gestão de Resíduos em Laboratório de Ensino do IQ da UNICAMP", *23<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*, Poços de Caldas-MG, ED007, 2000.

Cooper, D.; Doran, C.; "Classical Methods", Vol. 1, John Wiley & Sons: London, 1987.

Cunha, I. B. S.; Pasquini, C.; "Automated Gravimetric Management of Solutions Part 1: High-performance Microcomputer-controlled Gravimetric Burette", *Analyst* **1992**, 117, 905.

Dean, P. M.; Watts, O. O.; "The Determination of Sulfur by Means of a Thermometric Titration", *J. Am. Chem. Soc.* **1924**, 46, 855.

de Morveau, L. B. G.; *Nouv. Mém. Acad. Dijon* **1782**, II, 1. *apud* Szabadváry, 1966.

de Morveau, L. B. G.; *Nouv. Mém. Acad. Dijon* **1782**, II, 16. *apud* Szabadváry, 1966.

de Morveau, L. B. G.; *Nouv. Mém. Acad. Dijon* **1784**, I, 85. *apud* Szabadváry, 1966.

Descroizilles, F. A. H.; *Ann. Chim.* **1806**, 60, 17. *apud* Stephen, 1980.

Descroizilles, F. A. H.; *J. Arts Man.* **1795**, 1, 256. *apud* Stephen, 1980.

Duval, C.; "François Descroizilles: the Inventor of Volumetric Analysis", *J. Chem. Educ.* **1951**, 28, 508.

Fajans, K.; Hassel, O.; "Eine Neue Methode Zur Titration von Silber – Und Halogenionen Mit Organischen Farbstoffindikatoren", *Z. Elektrochem.* **1923**, 29, 495.

Ferreira, A. B. H.; "Novo Dicionário Aurélio da Língua Portuguesa", 2ª ed., Nova Fronteira: Rio de Janeiro, 1986.

Fisher, K.; "Neues Verfahren zur maBanalytischen Bestimmung des Wassergehaltes von Flüssigkeiten und festen Körpern", *Agew. Chem.* **1935**, 48, 394.

Fresenius, C. R.; "Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse", 1841. *apud* Szabadváry, 1966.

Gay-Lussac, J. L.; "Instruction sur l'essay des matières d'argent par la voie humide", Paris, 1832. *apud* Szabadváry, 1966.

Gay-Lussac, J. L.; *Ann. Chim. Phys.* **1835**, 20, 225. *apud* Szabadváry, 1966.

Geoffroy, C. J.; *Mém. Acad. Roy. Sci. Paris* **1729**, 68. *apud* Stephen, 1980.

Gionatti, V. A.; "Analyse des eaux minérales de S. Vicent et de Courmayeur dans le Duché avec un appendice sur les eaux de la Saxe etc.", Torino, 1779. *apud* Szabadváry, 1966.

Gottlieb, O. R.; "Titrimetria Gasométrica", Boletim do Instituto de Química Agrícola, nº 42, Rio de Janeiro, 1955.

Gratzl, M.; Yi, C.; "Diffusional Microtitration: Acid/Base Titrations in Pico- and Femtoliter Samples"; *Anal. Chem.* **1993**, 65, 2085.

Guenther, W. B.; "Química Quantitativa: Medições e Equilíbrio"; Edgard Blücher: Rio de Janeiro, 1972.

Harris, D. C.; "Análise Química Quantitativa", 5<sup>a</sup> ed., Livros Técnicos e Científicos: Rio de Janeiro, 1999.

Harris, D. C.; "Exploring Chemical Analysis", 2<sup>nd</sup> ed., W. H. Freeman and Company: New York, 2001.

Henry, É. O.; *Journ. De Chim et Pharm.* **1846**, 6, 301. *apud* Szabadváry, 1966.

Hildebrand, J. H.; "Hydrogen Electrode in Analysis, Research and Teaching", *J. Am. Chem. Soc.* **1913**, 35, 847.

Home, F.; "Experiments on Bleaching", Edinburgh, 1756. *apud* Stephen, 1980.

Houaiss, A.; Villar, M. S.; Franco, F. M. M.; "Dicionário Houaiss da Língua Portuguesa", Objetiva: Rio de Janeiro, 2001.

Jacobsen, J. J.; Jetzer, K. H.; Patani, N.; "Titration Techniques", *J Chem. Educ.* **1995**, 72, 612.

Jeffery, G. H.; Bassett, J.; Mendhan, J.; Denney, R. C.; "Vogel: Análise Química Quantitativa", 5<sup>a</sup> ed., Guanabara Koogan: Rio de Janeiro, 1992.

Johansson, A.; "The Development of the Titration Methods"; *Anal. Chim. Acta* **1988**, 206, 97.

Kellner, R.; Mermet, J. -M.; Otto, M.; Widner, H. M.; "Analytical Chemistry: the Authentic Text to the FECS Curriculum", Wiley – VCH: Weinheim, 1998.

Kenner, C. T.; "Analytical Separations and Determinations: A Textbook in Quantitative Analysis, Macmillan Publishing: New York, 1971.

King, B; "Review of the Potential of Titrimetry as a Primary Method"; *Metrologia* **1977**, 34, 77.

Kjeldahl, J.; "Neue Methode zur Bestimmung des Stickstoffs in organischen Körpern", *Z. anal. Chem.* **1883**, 22, 366.

Knop, J.; *Z. an. Chem.* **1923**, 63, 81. *apud* Szabadváry, 1966.

Kolthoff, I. M.; Sabdell, E. B.; "Textbook of Quantitative Inorganic Analysis", 3<sup>rd</sup> ed, The Macmillan Company: New York, 1967.

Kolthoff, I. M.; "Development of Analytical Chemistry as a Science", *Anal. Chem.* **1973**, 45, 24A.

Koning, M. A.; "Titulação, Adição de Padrão e Difusão Gasosa Empregando Sistemas de Análise em Fluxo Monossegmentado", Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, UNICAMP, 1998.

Korn, M.; Gouveia, L. F. B. P.; Oliveira, E.; Reis, B. F.; "Binary search in flow titration employing photometric end-point detection", *Anal. Chim. Acta* **1995**, 313, 177.

Lampadius, W. A.; "Handbuch zur Chemischen Analyse der Mineralkörper Freyberg", 1801. *apud* Stephen, 1980.

"Les Administrateurs-Généraux de Poudres et Salpêtres", *Ann. Chim.* **1802**, 11, 113. *apud* Szabadváry, 1966.

Lewis, W.; "Experiments and Observations on American Potashes", London, 1767. *apud* Stephen, 1980.

Lingane, J. J.; "Automatic Potentiometric Titrations", *Anal. Chem.* **1948**, 20, 285.

Luck, E.; "Ein neuer Indicator zur Titrierung von Alkalien und Säuren", *Z. anal. Chem.* **1877**, 16, 332.

Lunge, G.; *Ber.* **1878**, 11, 1944. *apud* Szabadváry, 1966.

Madsen, E. R. "The Development of Titrimetric Analysis 'till 1806", C.E.C Gad: Copenhagen, 1985. *apud* Johansson, 1988.

MEC, <http://www.mec.gov.br/Sesu/diretriz.shtm>, acessada em 09/02/2004.

Micaroni, R. C. C.; Bueno, M. I. M. S.; Jardim, W. F.; "Redução de Escala como Instrumento Auxiliar na Minimização de Resíduos Químicos de Laboratório de Ensino", *23ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*, Poços de Caldas-MG, ED066, 2000.

Miller, J. C.; Miller, J. N.; "Statistics for Analytical Chemistry", 3<sup>rd</sup> ed., Ellis Horwood: London, 1993.

Miller, M.; *Ber.* **1878**, *11*, 460. *apud* Szabadváry, 1966.

Mohr, F.; "Lehrbuch der chemisch-analytischen Titrimethode", F. Vieweg, Braunschweig, 1855. *apud* Johansson 1988.

Mohr, K. F.; "Neue maßanalytische Bestimmung des Chlors in Verbindungen", *Annalen der Chemie und Pharmacie* **1856**, *97*, 335.

Moore, J. W.; Holmes, J. L.; "About this Issue: Titration Techniques", *J. Chem. Educ.* **1995**, *72*, 613.

Mylius, F.; Förster, F.; *Ber.* **1891**, *24*, 1482. *apud* Szabadváry, 1966.

Ohlweiler, O. A.; "Teoria e Prática da Análise Quantitativa Inorgânica", Vol. 2, Editora da Universidade de Brasília: Brasília, 1968.

Ohlweiler, O. A.; "Química Analítica Quantitativa", Vol. 1, 3ª ed., Livros Técnicos e Científicos: Rio de Janeiro, 1982.

Ostwald, W.; "Die wissenschaftliche Grundlagen der analytischen Chemie", 1894. *apud* Szabadváry, 1966.

Pasquini, C.; Cunha, I. B. S.; "Automated Gravimetric Management of Solutions Part 2: Automated Gravimetric Approach to Direct Potenciometry and Kappa Number Determination", *Analyst* **1995**, *120*, 2763.

Pilch, F.; *Monatshefte.* **1911**, *32*, 21. *apud* Szabadváry, 1966.

"Prudent Practices for Disposal of Chemicals from Laboratories", Committee on Hazardous Substances in the Laboratories", Commission on Physical Sciences, Mathematics, and Resources, National research Council; National Academy Press: Washington, 1983.

Quinn, T. J.; "Primary Methods of Measurement and Primary Standards", *Metrologia* **1997**, *34*, 61.

Robert, P.; "Le Grand Robert de la Langue Française: Dictionnaire de la Langue Française", 10ª ed., Le Robert: Paris, 1985.

Rose, H.; "*Handbuch der analytischen Chemie*", 1831. *apud* Szabadváry, 1966.

Rossi, A. V.; "Real Sample Analysis Improves Classical Analytical Classes", *European Conference on Analytical Chemistry XI*, Lisboa, *Abstracts*, P-283, 2000.

Rusicka, J.; Hansen, E. H.; "Flow Injection Analyses. Part I: A New Concept of Fast Continuous Flow Analysis", *Anal. Chim. Acta* **1975**, 78, 145.

Salm, E.; *Z. Phys. Chem.* **1913**, 35, 847. *apud* Johansson 1988.

Sandell E. B.; West, T. S.; "Recommended Nomenclature for Titrimetric Analysis"; *Pure Appl. Chem.* **1969**, 18, 429.

Schenk, G. H.; Hahn, R. B.; Hartkopf, A. V.; "Quantitative Analytical Chemistry: Principles and Life Science Applications", 2<sup>nd</sup> ed., Allyn & Bacon: Boston, 1977.

Schulek, E.; Pungor, E.; "Beiträge Zur Theorie Der Adsorptionsindikatoren. Farbstoffadsorbate Als Säure-Base-Indikatoren", *Anal. Chim. Acta* **1950**, 4, 213.

Schwarz, K. H.; "Praktische Anleitung zur Maßanalysen (Titrim-Methode)", *Braunschweig*, 1853. *apud* Szabadváry, 1966.

Schwarzenbach, G.; Biedermann, W.; Bangerter, F.; *Helv. Chim. Acta* **1946**, 19, 811. *apud* Szabadváry, 1966.

Skoog, A. D.; West, D. M.; Holler, F. J.; "Fundamentals of Analytical Chemistry", 7<sup>th</sup> ed., Saunders College Publishing: Orlando, 1997.

Skoog, A. D.; West, D. M.; Holler, F. J.; "Princípios de Análise Instrumental", 5<sup>a</sup> ed., Bookman: Porto Alegre, 2002.

Sörenson, S. P. L.; "Enzyme Studies II. The Measurement and Meaning of Hydrogen Ion Concentration in Enzymatic Processes", *Biochem. Zeitschrift* **1909**, 21, 131.

Stephen, W. I.; "Historical Survey of the Uses of Organic Compounds as Reagents in Analytical Chemistry"; *Analyst* **1977**, 102, 1220.

Stephen, W. I.; "Some Historical Landmarks in Analytical Chemistry", *Anal. Proc.* **1980**, 17, 73.

Stewart, K. K.; Beecher, G. R.; Hare, P. E.; "Rapid Analysis of Discrete Samples – Use of Non-Segment, Continupus-Flow", *Anal. Biochem.* **1976**, 70, 167.

Szabadváry, F.; "History of Analytical Chemistry", Pergamon: Oxford, 1966.

Szabadváry, F.; "Indicators: A Historical Perspective"; *J. Chem. Educ.* **1964**, 41, 285.

Tingle, A.; "The Acidimetry of Colored Solutions: an Application of the Pocket Spectroscope", *J. Am. Chem. Soc.* **1918**, 40, 873.

Toth, K.; Nagy, G.; Fether, Z.; Horvai, G.; Pungor, E.; "The Application of Electroanalytical Detectors in Continuous Flow Analysis", *Anal. Chim. Acta* **1980**, 114, 45.

Trommsdorff, H.; *Chem-tech Untersuchungsmethoden.* **1893**, 11. *apud* Szabadváry, 1966.

Ure, A.; "Dictionary of arts, Manufacture and Mines", First Supplement, London, 1818. *apud* Stephen, 1980.

Volhard, J.; "Ueber eine neue Methode der maassanalytischen Bestimmung des Silbers", *J. Prakt. Chem.* **1874**, 9, 217.

Watson, C. A.; "Official and Standardized Methods of Analysis", 3<sup>rd</sup> ed., The Royal Society of Chemistry: London, 1994.

Ziegel, H.; *Trans. Am. Electrochem. Soc.* **1914**, 26, 91. *apud* Koning, 1998.

Zolotov, Y. A.; "A Definition of Analytical Chemistry", *Fresenius J. Anal. Chem.* **1994**, 49, 407.