

Química Analítica Básica: Uso do Gran Plot em volumetria ácido-base

João Carlos de Andrade *

andradej@unicamp.br, joao.andrade@eccen.com.br

Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química

Informações sobre o artigo

Histórico do Artigo

Submetido em 17 de agosto de 2020

Aceito em 10 de setembro de 2020

Palavras-chave:

Volumetria ácido-base
Titulações potenciométricas
Ponto final da titulação
Método das derivadas
Linearização de curvas de titulação
Gran Plot
Experimento didático

Resumo

O método Gran, utilizado para linearizar as curvas de titulação, também se mostrou mais abrangente e útil em diversas situações, desde os casos mais simples, como as titulações entre ácidos e bases, até os mais complexos, como os que envolvem a formação de precipitados e / ou reações de oxidação-redução. É mais simples e fácil de ser aplicado, pois não precisa (e não deve) chegar ao ponto final da titulação, o que implica que seu uso exigirá menos pontos experimentais. Na verdade, apenas aqueles pontos obtidos antes ou depois do ponto final devem ser usados, mais especificamente, aqueles na parte linear do Gran Plot. Além de ser mais versátil, pode ser aplicado em muitas outras situações limites, como processos analíticos envolvendo reagentes altamente diluídos e / ou pequenos volumes de titulante ou titulado. Apesar de todas essas vantagens aparentes, o método de Gran não tem recebido destaque em livros didáticos e artigos educacionais, talvez pela necessidade atual de certificação de laboratórios, o que resultaria no uso frequente de instrumentos automatizados. Porém, como é sempre desejável a inclusão de métodos alternativos de análise na formação básica de um profissional em Química, este artigo mostrará como utilizar dados experimentais para calcular a primeira e a segunda derivadas na determinação do ponto final em uma titulação potenciométrica, em comparação com o método Gran II. Além disso, para ilustrar o uso prático do Gran Plot, este artigo também inclui a sugestão de um experimento didático simples, juntamente com os resultados numéricos obtidos no decorrer da prática laboratorial.



Introdução

Como já explicado anteriormente [1], as titulações são procedimentos analíticos quantitativos essencialmente fundamentados na detecção precisa do ponto onde a estequiometria da reação entre o analito (substância que se quer determinar) e uma solução padrão (ou padronizada) é observada. Ao se comparar o volume de titulante utilizado (medido) para atingir o Ponto Final experimental (PF) com o volume do ponto final teórico (Ponto de Equivalência; PE) se obtém o Erro de Titulação (%E). E o objetivo é obter sempre o menor erro de titulação possível em uma determinação.

Aparentemente, o método mais simples e direto para se encontrar o ponto final em uma titulação é localizar visualmente onde ocorre o ponto de inflexão da curva de titulação. Entretanto, este é o método menos preciso, principalmente se a inclinação da curva de titulação no ponto de equivalência for pouco definida. Além disso,

quando o método visual é empregado para a determinação do PF, pode-se apenas detectar quando este ponto ocorre, pela observação da viragem do indicador empregado na determinação [1]. O que acontece antes ou depois da viragem do indicador pode ser apenas inferido, com base no conhecimento teórico prévio do sistema químico.

É possível melhorar a precisão da determinação se o procedimento for acompanhado instrumentalmente com um potenciômetro¹, medindo o pH ou o Potencial de Nerst (E) do sistema químico a cada volume de titulante adicionado.

¹Lembrando, os potenciômetros (ou pHmetros) são equipamentos simples e relativamente baratos, que usam basicamente um eletrodo de referência, um eletrodo indicador e um dispositivo de medida de potencial. Os eletrodos de referência podem ser, por exemplo, de calomelano ou de prata/cloreto de prata e os eletrodos indicadores estão subdivididos em indicadores metálicos como o de platina, e o de membrana, como o de vidro [2].

Com estes dados pode-se construir uma curva de titulação experimental, que será representada pelas medidas de pH ou do potencial (E) em função do volume de titulante. Este procedimento é particularmente útil na titulação de soluções túrbidas ou coloridas.

Ilustrando o método das derivadas

A precisão com a qual o ponto final de uma titulação é localizado pode ser melhorado ainda mais aplicando-se a primeira e a segunda derivadas à curva de titulação, tornando este procedimento mais atrativo para a análise de amostras que geram curvas de titulação mal definidas [3-5]. São também mais apropriados para localizar pontos finais em titulações envolvendo sistemas multipróticos e/ou sistemas multicomponentes, para as quais o uso de indicadores visuais individuais para a determinação de cada ponto final é impraticável. Então, como resolver este problema experimentalmente?

Como cada ponto final em uma curva de titulação se localiza justamente no máximo do seu ponto de inflexão (lembrar que uma titulação pode exibir mais de um ponto de inflexão), a primeira derivada dessa curva experimental (dpH/dV) mostrará um pico separado na região onde ocorre cada ponto final do processo, sendo dpH a variação de pH observada após cada adição de titulante. Para fins práticos, se forem considerados volume finitos, as variações podem ser descritas como ($\Delta pH/\Delta V$).

A segunda derivada de uma curva de titulação é obtida derivando-se a curva da primeira derivada, ou seja, $[d(dpH/dV)/dV]$ ou d^2pH/dV^2 . Da mesma forma que no caso anterior, para fins práticos, as variações calculadas considerando-se volumes finitos podem ser escritas como ($\Delta^2pH/\Delta V^2$).

Para a obtenção da curva de titulação basta construir uma tabela contendo os dados experimentais originais e usar uma planilha eletrônica. É possível fazer o mesmo para se calcular e construir as curvas da primeira e da segunda derivadas.

Para ilustrar, considere os resultados experimentais obtidos ao se realizar uma titulação potenciométrica de uma solução de HCl com outra de NaOH, como descrito na Tabela 1. A partir desses dados são feitos os cálculos necessários para se traçar os gráficos das derivadas, como mostrado na Tabela 2.

Como calcular a primeira e a segunda derivadas em cada ponto? Para os cálculos da primeira derivada utilizam-se os pontos de V e de pH descritos na coluna "Curva de Titulação" da Tabela 2 e emprega-se o conceito de derivada. Considere os dois primeiros pontos:

$$\frac{\Delta pH}{\Delta V} = \frac{(1,23-1,01)}{(3,00-0)} = 0,07$$

Tabela1. Resultados experimentais obtidos na titulação potenciométrica de 9,94 mL de HCl com uma solução de NaOH 0,0966 mol L⁻¹.

V _{NaOH} /mL	pH
0,00	1,01
3,00	1,23
5,00	1,44
6,00	1,54
7,05	1,69
8,00	1,88
9,00	2,19
9,50	2,48
10,00	3,53
10,10	5,61
10,20	10,22
10,55	11,15
11,00	11,50
12,00	11,86

Em que ΔV é sempre a média entre os dois valores consecutivos de volume. Exemplo:

$$\Delta V = \frac{3,00+0}{2} = 1,50$$

E assim por diante. Uma vez obtidos os resultados dos cálculos, constrói-se a tabela da "Derivada Primeira" (ver Tabela 2). Os cálculos dos pontos referentes à coluna "Derivada Segunda" seguem o mesmo roteiro e critério anteriores:

$$\frac{\Delta^2 pH}{\Delta V^2} = \frac{(0,11-0,07)}{(4,00-1,50)} = 0,01$$

Em que ΔV^2 é novamente a média entre os dois valores consecutivos de ΔV na coluna "Derivada Primeira", ou seja:

$$\Delta V^2 = \frac{4,00+1,50}{2} = 2,75$$

Ao se realizar este procedimento para todos os pontos pertinentes, obtém-se os dados necessários para se construir os gráficos das respectivas curvas. Os gráficos resultantes são mostrados na Figura 1. Para a construção dos gráficos usando uma planilha, recomenda-se preparar e utilizar três tabelas de dados em separado, sem espaços entre linhas consecutivas.

Tabela 2. Cálculos da primeira e da segunda derivadas a partir dos dados experimentais obtidos na titulação potenciométrica de 9,94 mL da solução de HCl com de NaOH 0,0966 mol L⁻¹ mostrados na Tabela 1.

Curva de Titulação		Primeira Derivada		Segunda Derivada	
V(mL)	pH	ΔV (mL)	$\Delta pH/\Delta V$	ΔV^2 (mL)	$\Delta^2 pH/\Delta V^2$
0,00	1,01				
		1,50	0,07		
3,00	1,23			2,75	0,01
		4,00	0,11		
5,00	1,44			4,75	0,00
		5,50	0,10		
6,00	1,54			6,01	0,04
		6,53	1,14		
7,05	1,69			7,03	0,06
		7,53	0,20		
8,00	1,88			8,01	0,11
		8,50	0,31		
9,00	2,19			8,88	0,36
		9,25	0,58		
9,50	2,48			9,50	3,04
		9,75	2,10		
10,00	3,53			9,90	62,33
		10,05	20,80		
10,10	5,61			10,10	253,00
		10,15	46,10		
10,20	10,22			10,26	-193,08
		10,38	2,26		
10,55	11,15			10,58	-4,70
		10,78	0,78		
11,00	11,50			11,14	-0,58
		11,50	0,36		
12,00	11,86				

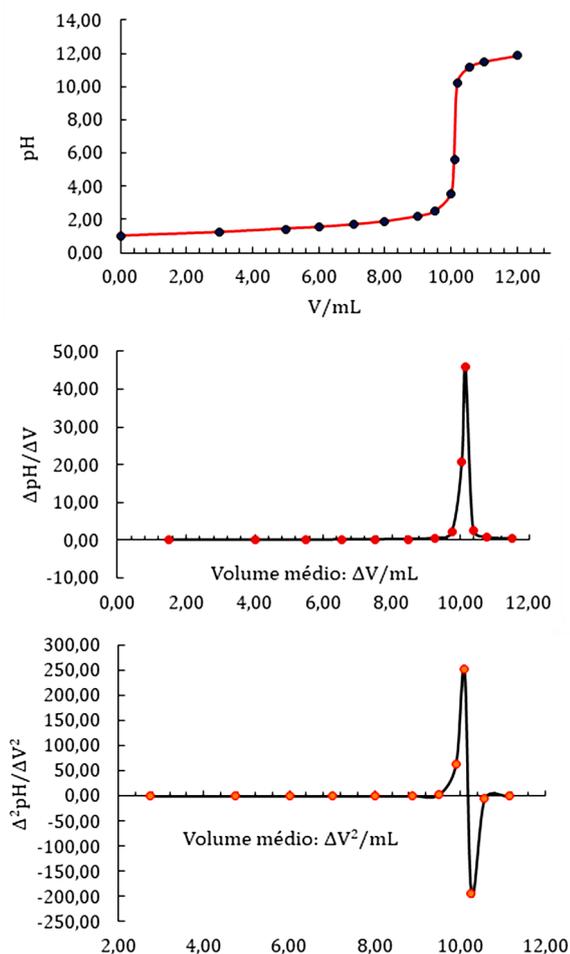


Figura 1. Gráficos da Titulação e das primeira e segunda derivadas, construídos a partir dos resultados experimentais mostrados na Tabela 1. Os cálculos feitos para a obtenção dos gráficos das derivadas estão apresentados na Tabela 2.

O Método de Gran ou Gran Plot

Ainda assim há problemas a serem considerados, porque as medidas potenciométricas são menos precisas justamente ao redor do PF, onde a resposta do eletrodo é relativamente lenta. Para contornar esta situação Gunnar Gran, em 1950, propôs alternativas para a determinação do Ponto Final² em titulações potenciométricas [6,7]. Elas ficaram conhecidas como métodos da linearização, formas menos trabalhosas, porém exatas, de se obter o volume de equivalência de uma titulação sem utilizar as tradicionais curvas de titulação e o método das derivadas.

De início a proposta era de substituir o emprego do tradicional método da tangente da curva de titulação $pH=f(V)$ na região do ponto final pelo uso de métodos gráficos ou numéricos para curvas de $\Delta E/\Delta V=f(V)$ ou de $\Delta pH/\Delta V=f(V)$. Na sequência, em 1952, ele propõe simplesmente a utilização das relações $pH=-\log[H^+]$ e $[H^+] = \text{antilog}(pH) = 10^{-pH}$ para a resolução de problemas práticos. Em sua extensa revisão sobre os volumes de equivalência em titulações potenciométricas publicada em 1988 [8], Gran denominou a primeira proposta de Método de Gran I e a segunda de Método de Gran II.

²Em seus trabalhos originais Gran prefere se referir ao "Ponto de Equivalência", ao invés de "Ponto Final" da titulação potenciométrica. Como neste trabalho está sendo enfatizado o uso de dados experimentais, deu-se preferência ao emprego do termo "Ponto Final".

Ficou também demonstrado que apenas alguns pontos nas vizinhanças do ponto final de uma titulação potenciométrica possuem alguma significância e que nesta região as curvas se resumem a duas retas que se interceptam no eixo da variável V (eixo x) ao redor do ponto final. De fato, este método permite calcular o volume de equivalência a partir de alguns pontos experimentais da titulação utilizando uma simples regressão linear. Estudos posteriores [9] mostraram que uma curva experimental construída com 7 pontos experimentais possui precisão análoga a de uma curva construída com 2 pontos, o que torna o método de Gran de grande interesse para análises de rotina. A partir desses trabalhos muitos outros foram escritos, abordando aspectos didáticos e aplicações práticas dos métodos de Gran. Apenas para situar, alguns deles são aqui mencionados [3-5,10-21]. Como ilustração, uma proposta de experimento didático será apresentada mais adiante nesse texto.

Deduzindo a equação do Gran Plot (Método Gran II)

Como já mencionado, o método de Gran é usado na linearização de curvas de titulação. Através do uso de antilogaritmo do pH em função do volume do titulante, o método de Gran II transforma a curva de titulação de formato de "S" em duas retas, que extrapoladas, interceptam o eixo x no valor do volume correspondente esperado no ponto de equivalência. Esse método apresenta vantagens porque é necessário apenas registrar alguns pontos experimentais antes ou depois do ponto final. Isso evita os problemas inerentes às medidas potenciométricas ao redor desse ponto e os resultados indicam que a precisão dos resultados é aceitável.

Mas como funciona o método de Gran II na prática? Para ilustração, considere o caso teórico mais simples: o da titulação um volume V_a de um ácido forte (HCl) de concentração C_a mol L⁻¹ com uma base forte (NaOH) de concentração C_b mol L⁻¹.

Considerando o que já foi mostrado em artigo anterior [22], para soluções com concentrações menores ou iguais a 0,1000 mol L⁻¹ e $2 < \text{pH} < 12$, se pode escrever que

$$\text{pH} = -\log(a\text{H}^+) = -\log(\gamma_{\pm}[\text{H}^+]) = -\log(\gamma_{\pm}) - \log([\text{H}^+])$$

onde γ_{\pm} é o coeficiente médio de atividade. É necessário incluir os coeficientes de atividade na discussão porque o eletrodo de pH responde à atividade dos íons H⁺ e não à sua concentração.

Aplicando o antilogaritmo à função pH:

$$\text{antilog}(-\text{pH}) = 10^{-\text{pH}} = (\gamma_{\pm}[\text{H}^+])$$

ou seja:

$$[\text{H}^+] = \frac{10^{-\text{pH}}}{\gamma_{\pm}}$$

Em outro artigo [1] também já ficou demonstrado que a titulação de um ácido forte com uma base forte é matematicamente descrita pela equação:

$$\frac{C_b V_b - C_a V_a}{(V_a + V_b)} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{H}^+]} [\text{H}^+]$$

Na região anterior ao Ponto Equivalência, se pode escrever que:

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{H}^+]} \ll [\text{H}^+]$$

ou seja:

$$[\text{H}^+] \cong \frac{10^{-\text{pH}}}{\gamma_{\pm}} = \frac{C_a V_a - C_b V_b}{(V_a + V_b)}$$

Considerando que no ponto final:

$$\emptyset = \frac{C_b V_{\text{PF}}}{C_a V_a} = 1$$

tem-se:

$$\frac{10^{-\text{pH}}}{\gamma_{\pm}} = C_b \frac{(V_{\text{PF}} - V_b)}{(V_a + V_b)}$$

ou

$$(V_a + V_b) 10^{-\text{pH}} = \gamma_{\pm} [C_b (V_{\text{PF}} - V_b)]$$

Em experimentos envolvendo soluções mais diluídas e levando em conta a condição do sistema perto do ponto final esperado, é possível assumir que $\gamma_{\pm} = 1$ para uma titulação ácido-base [22]. Então:

$$(V_a + V_b) 10^{-\text{pH}} = C_b (V_{\text{PF}} - V_b)$$

O chamado Gran Plot nada mais é do que um gráfico $(V_a + V_b) 10^{-\text{pH}}$ vs V_b . Quando se tem a condição $(V_a + V_b) 10^{-\text{pH}} = 0$ (intercepto no eixo x) se obtém o valor do volume de titulante (no caso, da base) no ponto final da titulação (V_{PF}). Observe que, na verdade, o Gran Plot nunca atinge realmente o valor zero, porque o fator $10^{-\text{pH}}$ nunca será zero. Além disso, o método de Gran permite que se obtenha o volume do V_{PF} usando apenas alguns pontos experimentais antes (ou depois) do PF. Geralmente os melhores resultados são obtidos quando se escolhe utilizar pontos experimentais onde os volumes de titulante equivalem a 10 ou 20% do volume do PF, ou seja, de $\sim 0,8 V_{\text{PF}}$ a $\sim 0,9 V_{\text{PF}}$. Os valores de volume podem ser expressos em qualquer unidade pertinente (L, mL, μL etc.), mas a coerência deve ser mantida em todo o trabalho.

Utilizando os mesmos argumentos empregados para os cálculos do Gran Plot antes do PF, se pode escrever que, após o PF da titulação ácido-base em questão:

$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-\text{pOH}}}{\gamma_{\pm}} = \frac{(C_b V_b - C_a V_a)}{(V_a + V_b)}$$

Como $\text{pH} + \text{pOH} = 14$, então:

$$\frac{10^{-(14-\text{pH})}}{\gamma_{\pm}} = \frac{10^{(\text{pH}-14)}}{\gamma_{\pm}} = \frac{(C_b V_b - C_a V_a)}{(V_a + V_b)}$$

Novamente, como no ponto final:

$$\emptyset = \frac{C_b V_{\text{PF}}}{C_a V_a} = 1$$

é possível escrever que a equação do Gran Plot para a região da titulação posterior à do PF é dada por:

$$(V_a + V_b) 10^{(\text{pH}-14)} = \gamma_{\pm} [C_b (V_b - V_{\text{PF}})]$$

Assumindo que $\gamma_{\pm}=1$ para uma titulação ácido-base perto do ponto final [22], a equação do Gran Plot para regiões após o ponto final pode ser escrita como:

$$(V_a + V_b) 10^{(\text{pH}-14)} = C_b (V_b - V_{\text{PF}})$$

Usando o Gran Plot para encontrar o ponto final de uma titulação

Para mostrar como funciona o Gran Plot, considere novamente os mesmos dados da titulação ácido-base empregados nos cálculos do método da primeira e da segunda derivadas, mostrados na Tabela 1. Com estes resultados experimentais se pode calcular os valores das funções de Gran antes do ponto final (APF) e após o ponto final (DPF), usando as equações indicadas acima. Os resultados são mostrados na Tabela 3.

Selecionando o intervalo de volumes de titulante entre 8,00 e 11,00 mL, o gráfico do Gran Plot pode ser traçado para ambas as faixas (APF e DPF), simultaneamente, como mostra a Figura 2.

Note que os resultados calculados (Tabela 3 e Figura 2) mostram que a função de Gran não atinge o valor zero ao redor do ponto final, como já discutido no texto. Assim, em trabalhos práticos, basta utilizar apenas alguns pontos da região do Gran Plot antes (ou depois) do ponto final e extrapolar a reta para o eixo x (volume de titulante).

Conhecendo-se a equação da reta calcula-se o valor do volume de titulante no ponto final e, por consequência, sabe-se a concentração do titulado. No caso, conclui-se que a concentração da solução de HCl é 0,0977 mol L⁻¹. Observe que parece muito mais fácil e bem mais preciso calcular o V_{PF} usando o método de Gran do que o método das derivadas.

Tabela3. Cálculos usando as funções de Gran (Gran Plot), a partir dos dados experimentais obtidos na titulação potenciométrica de 9,94 mL de uma solução de HCl com uma solução 0,0966 mol L⁻¹ de NaOH, como mostrados na Tabela 1. Note que **APF**=10^{-pH} (9,94 + V_{NaOH}) e **DPF**=10^{pH-14}(9,94 + V_{NaOH}).

V _{NaOH} /mL	pH	APF	DPF
0,00	1,01	0,972	1,0176.10 ⁻¹²
3,00	1,23	0,762	2,198.10 ⁻¹²
5,00	1,44	0,543	4,116.10 ⁻¹²
6,00	1,54	0,460	5,528.10 ⁻¹²
7,05	1,69	0,347	8,323.10 ⁻¹²
8,00	1,88	0,237	1,361.10 ⁻¹¹
9,00	2,19	0,122	2,934.10 ⁻¹¹
9,50	2,48	0,064	5,872.10 ⁻¹¹
10,00	3,53	0,006	6,758.10 ⁻¹⁰
10,10	5,61	4,92.10 ⁻⁰⁵	8,166.10 ⁻⁰⁸
10,20	10,22	1,21.10 ⁻⁰⁹	0,003
10,55	11,15	1,45.10 ⁻¹⁰	0,029
11,00	11,50	6,62.10 ⁻¹¹	0,066
12,00	11,86	3,03.10 ⁻¹¹	0,159

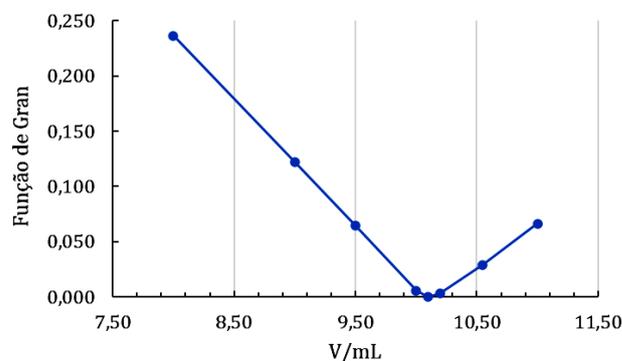


Figura 2. Gran Plot para a titulação potenciométrica de 9,94 mL de uma solução de HCl com uma solução 0,0966 mol L⁻¹ de NaOH.

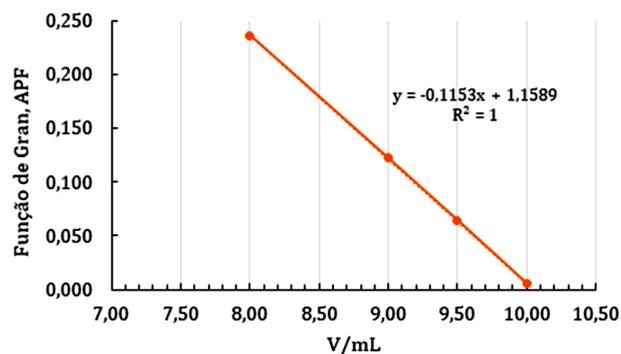


Figura 3. Gran Plot para a titulação potenciométrica em estudo, na região anterior à do ponto final. Fazendo-se a equação da reta mostrada igual a zero obtém-se V_{PF}=10,05 mL.

Experimento didático para ilustrar o uso do Gran Plot

A determinação quantitativa de carbonatos em águas naturais é particularmente interessante em estudos ambientais, dada a relevância que a distribuição das espécies CO_2 , H_2CO_3 , HCO_3^- e CO_3^{2-} em solução tem sobre o ecossistema [19]. Também na agricultura há interesse na determinação da concentração de bicarbonato em substratos, um meio de cultivo preparado para substituir o solo na produção de transplante de estufa [21]. O bicarbonato não é uma espécie química essencial para a nutrição das plantas, mas o tamponamento que ela provoca pode garantir a boa solubilidade dos nutrientes. Por outro lado, em concentrações mais altas e associado a valores de pH mais elevados, o equilíbrio do sistema é deslocado para a formação de íons CO_3^{2-} , induzindo a ocorrência de formas menos solúveis de carbonatos e fosfatos e inativando parte dos íons Ca^{2+} e Mg^{2+} , essenciais para metabolismo de plantas.

Com base no procedimento proposto para a determinação de bicarbonato em substratos por titulação de retorno (retro titulação) [21], sugere-se um experimento didático que emprega o Gran Plot para a determinação volumétrica da concentração de bicarbonato (rigorosamente, carbonato total) em amostras de água mineral engarrafadas, usando pipetas na titulação. Mas o roteiro experimental também inclui procedimentos convencionais, tornando esta atividade de laboratório convenientemente útil para o treinamento das técnicas usuais de análise volumétrica.

Experimental:

A técnica de titulação de retorno será utilizada para a determinação indireta de carbonato em amostras de água mineral engarrafada, usando o método de Gran. Para tal, adiciona-se ácido forte padronizado em excesso à amostra para transformar todo o bicarbonato em CO_2 , que é eliminado do meio por aquecimento, e o excesso de ácido é então titulado com uma base forte padronizada. Com os dados obtidos, nominalmente o pH da solução após cada adição de base e o volume da solução de trabalho de NaOH, calcula-se o volume da base no ponto final da titulação.

O roteiro proposto não inclui todos os detalhamentos experimentais, que devem ser complementados pelo docente responsável e previamente estudados pelos alunos, usando a literatura básica [1-5,23] e nas informações contidas neste artigo. Os instrumentos e a vidraria volumétrica, devem ser adequadamente calibrados, antes do início do experimento. Todas as medidas devem ser realizadas em triplicata e os alunos devem ficar responsáveis pela realização de todos os cálculos.

Equipamentos, Vidraria e Reagentes

Os itens mencionados abaixo incluem aqueles de uso geral e os de uso exclusivo de cada grupo. Sugere-se a participação de dois alunos por grupo.

Os detalhes ficam a cargo do docente que supervisionará os trabalhos.

- Balança analítica
- Estufa
- pHmetro, completo com eletrodo de vidro combinado
- Chapa de agitação com agitador magnético
- Chapa de aquecimento
- Suporte Universal, com garras
- Balões volumétricos de 1L
- Frascos de vidro escuro de 1L
- Frascos de plástico de 1L
- Bureta de 25,00mL
- Pipetas volumétricas de 5,00 mL e 25,00 mL
- Pipeta volumétrica ou de volume variável de 1,00 mL
- Pipeta graduada ou de volume variável de 10,00 mL
- Erlenmeyers
- Béqueres
- Navículas
- Ácido clorídrico (HCl) P.A. - concentrado (36% m/V)
- Hidróxido de sódio sólido (NaOH) P.A. - em pastilhas
- Na_2CO_3 , P.A.
- Biftalato de potássio, P.A.
- Indicador Fenolftaleína – solução
- Indicador Verde de bromocresol – solução
- Solução estoque de NaOH 0,1000 mol L⁻¹, padronizada
- Solução estoque de HCl 0,1000 mol L⁻¹, padronizada
- Solução de trabalho de NaOH
- Solução de trabalho de HCl

Amostra

- Água mineral engarrafada.



SEGURANÇA:

Atenção: Antes de serem iniciadas as atividades de laboratório, recomenda-se fortemente que os alunos busquem as informações sobre as características e periculosidade das substâncias utilizadas no experimento, consultando as Fichas de Informações de Segurança de Produtos Químicos, FISPQ [24] ou Material Safety Data Sheet – MSDS [25].

Procedimento:

Inicialmente, os alunos devem calcular o volume de HCl concentrado e a massa de NaOH que serão utilizados no preparado das soluções estoque do ácido e da base, com concentração de 0,1000 mol L⁻¹. Padronizar as soluções estoque. Uma vez conhecidos os valores exatos destas concentrações, calculam-se quais devem ser as suas concentrações de trabalho e preparam-se estas soluções, por diluição, usando vidrarias aferidas. Medir o pH da amostra que, em geral, deverá estar entre 4,0 e 8,0.

As curvas de distribuição do sistema carbonato em solução aquosa mostram que uma amostra de água em pH <4,0 conterá apenas H_2CO_3 (Figura 4). Assim, caso o pH seja menor ou igual a esse valor não é preciso realizar a análise, porque a concentração de bicarbonato será zero. Como exercício, os alunos devem construir o gráfico dessa distribuição usando dados tabelados e outras

informações disponíveis [26, 27].

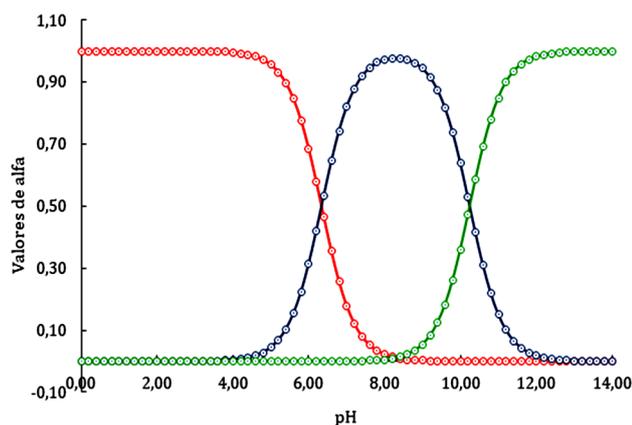


Figura 4: Curva de distribuição das espécies do carbonato em função do pH. Linha vermelha, ácido carbônico; Linha azul, bicarbonato; Linha verde, carbonato.

Note também que se o pH estiver entre aproximadamente 6,8 e 9,8 os íons bicarbonato ocorrerão em maior proporção e que em valores de pH maiores que 12 apenas a espécie carbonato existirá em solução. Estudos recentes mostram que a alcalinidade medida em amostras de águas minerais é expressa pela espécie bicarbonato em $\text{pH} \leq 8,3$ e pela mistura bicarbonato/carbonato em $\text{pH} > 8,3$ [28]. Como em geral o valor do pH nas amostras de água mineral está na faixa entre 6,5 e 8,0 pode-se considerar que a espécie preponderante na amostra é o bicarbonato. Porém, se o pH da amostra for maior que 8,0 recomenda-se aumentar um pouco mais o volume da solução de trabalho de HCl ($y \text{ mol L}^{-1}$) a ser adicionado ao meio reagente, para garantir que quantidade de íons hidroxônio será suficiente para reagir completamente com a mistura $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ [21]. Isso, no entanto, raramente acontece.

Roteiro proposto

Transferir 25,00 mL da amostra com uma pipeta volumétrica calibrada para um béquer de 100 mL e adicionar com exatidão 5,00 mL da solução de trabalho de HCl ($y \text{ mol L}^{-1}$). Para amostras com $6,8 \leq \text{pH} \leq 8,0$ adicionar 7,50 mL dessa solução, ao invés de 5,00 mL. Aquecer até próximo a ebulição por 1 a 2 minutos e deixar esfriar à temperatura ambiente. Cuidado para não deixar secar. Titular o ácido remanescente com a solução de trabalho de NaOH ($x \text{ mol L}^{-1}$). A titulação é iniciada adicionando-se exatamente 1,00 mL da solução de trabalho de NaOH, anotando-se o volume e o pH. Este procedimento deve ser repetido quatro ou cinco vezes. As adições devem ser feitas com uma pipeta volumétrica calibrada ou com uma pipeta de volume variável. É importante que os volumes adicionados sejam menores que o volume do ponto final, pois nas condições do experimento proposto, a equação da curva de Gran será válida para valores de pH observados antes do ponto final.

Relatório

Construir um gráfico de $10^{-\text{pH}} (V_a + V_b)$ vs V_b , onde V_a é o volume inicial (atenção para este detalhe; veja o detalhamento experimental). Usando uma planilha eletrônica, traçar o Gran Plot e determinar a quantidade de bicarbonato na amostra analisada e compare o resultado encontrado com o valor declarado no rótulo do produto. Comente sobre esta comparação. Apresente um estudo estatístico simples para todos os resultados obtidos nas medidas em triplicata e comente sobre a simplicidade do método de Gran e suas limitações, comparativamente com uma titulação convencional. Comentar sobre a necessidade do uso da técnica de titulação de retorno.

Detalhamento experimental da prática de laboratório

Apresenta-se a seguir um esboço do roteiro experimental empregado na determinação experimental de bicarbonato em uma amostra da água mineral Marca Minalba. Os dados apresentados referem-se apenas a uma das replicatas, mas os valores médios apresentados são as médias das medidas em triplicata. Os estudos prévios e o preparo do experimento devem ser feitos de acordo com as orientações do docente responsável, mas é desejável que os alunos consultem a literatura disponível [3-5,23].

Calibração da pipeta volumétrica de 25 mL:

Medir a temperatura da água a ser utilizada na calibração e procurar a sua densidade nesta temperatura. Use a fórmula da densidade para determinar o volume da pipeta. Calcular a média e a estimativa do desvio padrão.

Tabela 4. Dados da calibração da pipeta

$m(\text{água})/\text{g}$	$V(\text{pipeta})/\text{mL}$
m_1	V_1
m_2	V_2
m_3	V_3

Volume médio de três replicatas:

$$V_{\text{pipeta}} = (24,94 \pm 0,02) \text{ mL}$$

Preparo das soluções

Solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH:

Pesar aproximadamente 4g de NaOH em uma navícula, transferir a substância pesada um balão volumétrico de 1L e completar o volume com água destilada. Homogeneizar e estocar em frasco plástico.

Cálculos e resultados experimentais

massa de NaOH: $m = 4,0020 \text{ g}$

$$n = \frac{m/\text{g}}{M/(\text{g mol}^{-1})}$$

$n = \text{Quantidade de matéria de NaOH} = 4,0020/39,9971 \cong 0,1001 \text{ mol}$

Dissolvendo essa massa a um volume final de 1 Litro

$$C_{\text{NaOH}} = n/V \cong 0,1001/1 \cong 0,1001 \text{ mol L}^{-1}$$

Solução 0,1 mol L⁻¹ de HCl:

Medir cerca de 8,5 mL do ácido concentrado (pode usar uma pipeta graduada), transferir para um balão volumétrico de 1 L, completar o volume com água destilada. Homogeneizar e estocar no frasco de vidro.

Cálculos e resultados experimentais

volume utilizado de HCl Concentrado - 36% (m/m) $\cong 8,5 \text{ mL}$

$$d_{(\text{sol. conc. HCl})} = 1,18 \text{ g mL}^{-1}$$

$m_{(\text{sol. conc. HCl})} = d \times V = 1,18 \times 8,5 \cong 10,03 \text{ g}$ da solução do ácido concentrado

$$m_{(\text{HCl})} = \text{teor} \times m(\text{g}) = 0,36 \times 10,03 \cong 3,611 \text{ g HCl}$$

$$n = \frac{m/\text{g}}{M/(\text{g mol}^{-1})}$$

$n = \text{Quantidade de matéria de HCl} = 3,611/36,46 \cong 0,09903 \text{ mol}$

Diluindo a 1 L,

$$C_{(\text{HCl})} = n/V = 0,09903/1 \cong 0,09903 \text{ mol L}^{-1}$$

Padronização das soluções

Solução 0,1 mol L⁻¹ de NaOH:

Deve ser padronizada contra o padrão primário ftalato ácido de potássio (biftalato de potássio), em triplicata. Para isso, pesar exatamente cerca de 0,4g de biftalato de potássio, transferir quantitativamente para o erlenmyer, dissolver com 25mL de água destilada e adicionar 3 gotas da solução de fenolftaleína. Colocar a solução de NaOH na bureta e proceder a titulação até a viragem do indicador [3-5, 23]. Anotar o volume de titulante utilizado.

Tabela 5. Dados da padronização do NaOH

m(biftalato)/g	V(NaOH)/mL	C/mol L ⁻¹
m ₁	V ₁	C ₁
m ₂	V ₂	C ₂
m ₃	V ₃	C ₃

$$n = \frac{m/\text{g}}{M/(\text{g mol}^{-1})}$$

$n = \text{Quantidade de matéria de biftalato de potássio} = 0,3953/204,23 = 1,935 \times 10^{-3} = n_{(\text{NaOH})}$

Considerando a estequiometria da reação e que foram usados 19,50 mL da solução de NaOH na titulação,

$$C_{(\text{NaOH})} = n/V = (1,935 \times 10^{-3}) / (19,50 \times 10^{-3}) = 9,923 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

Concentração média de três replicatas:

$$C_{(\text{NaOH})} = 9,950 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

Solução 0,1 mol L⁻¹ de HCl:

Pesar exatamente aproximadamente 0,1g de carbonato de sódio, transferir quantitativamente para o erlenmyer, dissolver com 25mL de água destilada e adicionar 3 gotas da solução do indicador verde de bromocresol. Colocar a solução de HCl na bureta e proceder a titulação até o indicador mudar de azul para verde. Então, aquecer a solução em uma chapa de aquecimento, sem deixar entrar em ebulição, até ocorrer a volta para a coloração azul do indicador. Esfriar a solução até a temperatura ambiente e continuar a titulação até a coloração voltar a ficar verde. Anotar o volume de titulante. **Atenção:** Se a cor da solução não retornar para azul com o aquecimento, a padronização foi perdida. Neste caso, refazer novamente o procedimento, desde o início [3-5,23].

Tabela 6. Dados da padronização do HCl

m(Na ₂ CO ₃)/g	V/mL	C/mol L ⁻¹
m ₁	V ₁	C ₁
m ₂	V ₂	C ₂
m ₃	V ₃	C ₃

$$n = \frac{m/\text{g}}{M/(\text{g mol}^{-1})}$$

$n = \text{Quantidade de matéria de Na}_2\text{CO}_3 = 0,1076/105,99 = 1,015 \times 10^{-3} \text{ mol}$

Considerando a estequiometria da reação e que foram usados 18,70 mL da solução de HCl na titulação,

$$n_{(\text{HCl})} = 2 \times n = 2,030 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$C_{(\text{HCl})} = n_{(\text{HCl})}/V = (2,030 \times 10^{-3}) / (18,70 \times 10^{-3}) = 1,086 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$$

Concentração média de três replicatas:

$$C_{(\text{HCl})} = 1,085 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$$

Segundo estudos anteriores, de uma maneira geral, o teor de bicarbonato medido em várias amostras diferentes de águas minerais varia entre 4 e 228 mgL⁻¹ [29,30]. Tomando como referencia um valor de cerca de 200 mgL⁻¹ para a concentração de bicarbonato em águas minerais, se pode deduzir a quantidade de ácido que se deve utilizar para eliminar esta espécie da amostra tomada para análise.

Considerando este como o valor máximo da concentração de bicarbonato, então a amostra de 25,00 mL de água mineral conteria aproximadamente 0,005 mg desta espécie, o que equivaleria a uma quantidade de matéria de 8,194 $\times 10^{-5}$ mol em íons bicarbonato. Cálculos estequiométricos simples mostram que seriam necessários apenas $\cong 0,76 \text{ mL}$ da solução estoque de ácido para neutralizar esta quantidade de bicarbonato. Mas, para diminuir os erros introduzidos com medidas de volume, se preferiu diluir a solução estoque de HCl.

Conseqüentemente, é preciso também diluir a solução estoque da base forte (NaOH) antes de se titular o ácido em excesso. No trabalho experimental desenvolvido, foram utilizadas as seguintes soluções de trabalho de HCl e NaOH:

Concentração de trabalho da base (x mol L⁻¹):

$$C_{(\text{NaOH})} = 4,970 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

Concentração de trabalho do ácido (y mol L⁻¹):

$$C_{(\text{HCl})} = 9,990 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

Observe que as diluições são diferentes em cada caso. Explique porque isso foi feito. Lembrar também que o volume de ácido foi calculado usando um valor de referência mais alto de bicarbonato. Logicamente, dependendo das informações adicionais, como o valor do pH da amostra, este volume deverá ser recalculado antes de ser usado no experimento.

Determinação do bicarbonato:

Amostra:

Água Mineral Natural Minalba, sem gás - Fonte: Água Santa. Lote: L59SP

Procedimento experimental:

Transferir, com uma pipeta volumétrica calibrada, 25,00 mL da amostra de água para um béquer de 100mL e medir o pH da amostra. No caso, como o pH estava entre $6,5 \leq \text{pH} \leq 8,0$, adicionar exatamente 7,50 mL da solução de trabalho de HCl com uma pipeta de volume variável. Aquecer a solução resultante até quase à ebulição, por mais ou menos 2 minutos. Após esfriar à temperatura ambiente, introduzir a barra de agitação ("peixinho"), posicionar o eletrodo de vidro conectado ao pHmetro (já calibrado) e sob agitação, com uma pipeta calibrada ou uma pipeta de volume variável, adicionar exatamente 1,00 mL da solução de trabalho de NaOH. Medir o pH resultante após a adição e repetir o processo por até cinco vezes. A partir dos resultados, calcular a concentração de bicarbonato (de fato, carbonatos na forma de bicarbonato) na amostra de água analisada. **Atenção:** nunca aquecer a solução juntamente com o eletrodo e tomar cuidado para que a barra de agitação não o atinja.

Cálculos para a obtenção do Gran Plot

Tabela 7. Resultados experimentais encontrados para uma das replicatas. As adições da solução de trabalho de NaOH ($V_{\text{NaOH}} = 1,00 \text{ mL}$) foram realizadas com uma pipeta de volume variável.

Solução	pH medido
Inicial (só a amostra)	7,77
após adição de ácido e de aquecimento	2,83
com 1 incremento da solução de NaOH	2,92
com 2 incrementos da solução de NaOH	3,05
com 3 incrementos da solução de NaOH	3,25
com 4 incrementos da solução de NaOH	3,53
com 5 incrementos da solução de NaOH	4,26

Equação de Gran para pontos anteriores ao ponto final da titulação

$$(V_a + V_b)10^{-\text{pH}} = C_b(V_{\text{PF}} - V_b)$$

Atenção: neste caso, o Gran Plot deve ser calculado tendo-se em conta que o termo V_a na equação matemática será a soma do volume de amostra ($V(\text{am}) = 25,00 \text{ mL}$), acrescido do volume da solução de trabalho de HCl adicionado ao meio, $V(\text{aa})$, ou seja, $V_a = V(\text{am}) + V(\text{aa})$.

Tabela 8. Dados para a construção do gráfico: $V(\text{am}) = \text{volume de amostra} = 25,00 \text{ mL}$; $V(\text{aa}) = \text{volume de ácido adicionado}$; $V(\text{b}) = \text{volume de base adicionada na titulação}$; $V_t = \text{volume total a cada adição de base} = (V_a + V_b)$.

pH	V _{am} /mL	V _{aa} /mL	V _b /mL	(V _a +V _b)/mL	Eq. Gran (APF)
2,92	24,94	7,50	1,00	33,44	4,020E-02
3,05	24,94	7,50	2,00	34,44	3,069E-02
3,25	24,94	7,50	3,00	35,44	1,993E-02
3,53	24,94	7,50	4,00	36,44	1,075E-02
4,26	24,94	7,50	5,00	37,44	2,057E-03

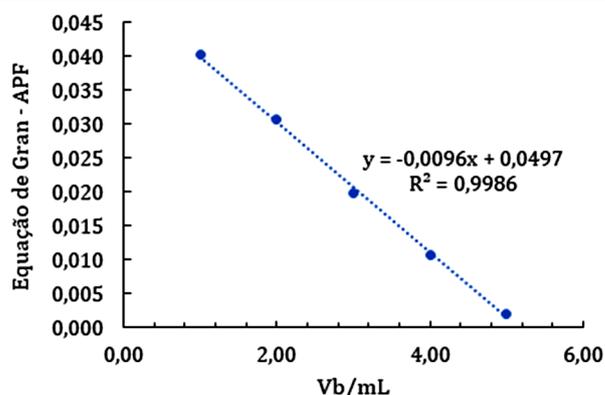


Figura 5. Gran Plot para a titulação de retorno em estudo, na região anterior à do ponto final. Fazendo-se a equação da reta igual a zero obtém-se $V_{\text{PF}} = 5,18 \text{ mL}$.

Cálculo da concentração de bicarbonato

Este é um cálculo que os alunos deverão fazer. Para ajudar, será fornecida a sequência de raciocínio a ser seguida.

Fazendo-se a equação da reta mostrada na Figura 5 igual a zero (ponto onde $V_{\text{PF}} = V_b$), determina-se que o V_{PF} na titulação de retorno é $V_{\text{PF}} = V_b = 5,18 \text{ mL}$. Sabendo que a concentração de trabalho da base é $4,970 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, a quantidade de matéria de base necessária para neutralizar o excesso de ácido existente no frasco de reação é

$$n_b = n_{a(\text{exc.})} = 2,574 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

A quantidade de total de ácido inicialmente adicionada à amostra pode ser facilmente calculada como sendo

$$n_a = 7,50 \times 10^{-3} \times 9,990 \times 10^{-3} = 7,493 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

A quantidade de matéria de bicarbonato existente inicialmente na amostra é a diferença

$$n_{(\text{bicarb.})} = (n_a - n_b) = (7,493 \times 10^{-5} - 2,574 \times 10^{-5}) = 4,919 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

$$m_{(\text{bicarb.})} = 4,919 \times 10^{-5} \times M_{(\text{bicarb.})} = 4,919 \times 10^{-5} \times 61,02 = 0,00300 \text{ g}$$

ou seja:

$$C_{(\text{HCO}_3^-)} = 120,39 \text{ mg L}^{-1}$$

O valor declarado pelo fabricante no rótulo do produto é 105,15 mg L⁻¹. Compare o resultado encontrado (120,39 mg L⁻¹) com o valor declarado e comente sobre esta aparente discrepância.

Referências

- [1]- **Andrade JC de**. Química Analítica Básica: Volumetria de Neutralização - Conceitos e Curvas de Titulação, Revista Chemkeys [Online], v.2, e020002, 2020, 14 pp. Disponível em: <https://econtents.bc.unicamp.br/inpec/index.php/chemkeys/article/view/13737>
doi: 10.20396/chemkeys.v2i.13737
- [2]- **Andrade JC de**. Química Analítica Básica: Os Instrumentos Básicos de Laboratório, Revista Chemkeys [Online], 2011, n.11, 14 pp. Disponível em: <https://econtents.bc.unicamp.br/inpec/index.php/chemkeys/article/view/9832>
doi: 10.20396/chemkeys.v0i1.9832
- [3]- **Harvey D**. Modern Analytical Chemistry, McGraw-Hill Higher Education, Boston, Cap. 9, 2000.
- [4]- **Harris DC**. Análise Química Quantitativa, Editora LTC, Rio de Janeiro, 7ª edição, Cap. 11, 2008.
- [5]- **Vogel AI**. Análise Química Quantitativa, ed.: Jeffery GH, Bassett J, Mendham J, Denney RC, Editora Guanabara Koogan, 5ª ed., 1992, 711 pp.
- [6]- **Gran G**. Determination of the Equivalence Point in Potentiometric Titrations, Acta Chem. Scand., 1950, 4: 559-577.
- [7]- **Gran G**. Determination of the Equivalence Point in Potentiometric Titrations. Part II [In: International Congress on Analytical Chemistry, vol. 77, November, 1952], Analyst, 1952, 77: 661-671.
- [8]- **Gran G**. Equivalence Volumes in Potentiometric Titrations, Anal. Chim. Acta, 1988, 206: 111-123.
- [9]- **Hara H, Okazaki S**. Two-Point Gran Titration of Chloride in Natural Waters by Using a Silver-Sulphide Ion-Selective Electrode, Analyst, 1984, 109: 1317-1320.
- [10]- **Rossoti FJC, Rossoti H**. Potentiometric Titrations Using Gran Plots - A Textbook Omission, J. Chem. Educ., 1965, 42: 375-378.
- [11]- **Aleixo LM, Godinho OES**. Discussão sobre o uso de métodos lineares na determinação de volume de equivalência de titulações potenciométricas. Aplicações em experimentos didáticos, Quim. Nova, 1984, 7: 32-36.
- [12]- **Camões MFGFC, Pereira CGP**. Método de Representação Gráfica para Curvas de Gran: Linearização de Curvas de Titulação, Quim. Nova, 1985, 8: 332-340.
- [13]- **Boiani JA**. The Gran Plot Analysis of an Acid Mixture: An Undergraduate Experiment to Highlight This Alternate Method, J. Chem. Educ., 1986, 63: 724-726.
- [14]- **Aleixo LM, Godinho OES**. Discussão Sobre o Uso de Funções de Gran Modificadas em Titulações Potenciométricas Ácido-Base: Aplicação à Titulação da Mistura de Ácidos Clorídrico e Cítrico com Base Forte. Quim. Nova, 1987, 10: 83-90.
- [15]- **Schwartz LM**. Advances in Acid-Base Gran Plot Methodology, J. Chem. Educ., 1987, 64: 947-950.
- [16]- **Vesala A**. Estimation of Carbonate Content of Base by Gran's Method-A Semimicroscale Experiment, J. Chem. Educ., 1992, 69: 577-578.
- [17]- **Akimoto N, Hanakuma H, Hozumi, K**. Errors in Acid-Base Titration Using Gran's Plot Method, Anal. Sci., 1987, 3: 515-519.
- [18]- **Ingman F, Still, E**. Graphic Method for the Determination of Titration End-Points, Talanta, 1966, 13: 1432-1442.
- [19]- **Stumm W, Morgan JJ**. Aquatic Chemistry: An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters, John Wiley & Sons, New York, Cap. 4, 1981.
- [20]- **Rigobello-Masini M, Masini JC**. Application of Modified Gran Functions and Derivative Methods to Potentiometric Acid Titration Studies of the Distribution of Inorganic Carbon Species in Cultivation Medium of Marine Microalgae, Anal. Chim. Acta, 2001, 448: 239-250.
- [21]- **Andrade JC de, Fioravanti LMA, Abreu, MF de**. Determination of Bicarbonate in Substrate Extracts Using Back-Titration and the Gran Plot Approach. Communication in Soil Science and Plant Analysis, 2005, 36: 2359-2366.
- [22]- **Andrade JC de**. Química Analítica Básica: Os Conceitos Ácido-Base e a Escala de pH, Revista Chemkeys [Online], 2010, n.1, 6pp. Disponível em: <https://econtents.bc.unicamp.br/inpec/index.php/chemkeys/article/view/9642>
doi: 10.20396/chemkeys.v0i1.9642

[23]- **Baccan N, Andrade JC de, Godinho OES, Barone JS.** Química Analítica Quantitativa Elementar, 3^a ed. revisada, 5^a reimpressão, São Paulo, Editora Edgard Blucher, 2008.

[24]- Fichas de Informações de Segurança de Produtos Químicos - FISPQ, IN: <https://produtosquimicos.cetesb.sp.gov.br/Ficha>, acessado em 15 de agosto de 2020.

[25]- Material Safety Data Sheet – MSDS, IN: <http://www.ilpi.com/msds/>, acessado em 15 de agosto de 2020.

[26]- **Andrade JC de.** Química Analítica Básica: O Comportamento Ácido-Base em Solução Aquosa, Revista Chemkeys [Online], v.1, e019001, 2019. Disponível em: <https://econtents.bc.unicamp.br/inpec/index.php/chemkeys/article/view/9847>
doi: 10.20396/chemkeys.v1i0.9847

[27]- **Andrade JC de.** Química Analítica Básica: Representações Gráficas dos Equilíbrios Iônicos, Revista Chemkeys [Online], v.1, e019002, 2019, 10 pp. Disponível em: <https://econtents.bc.unicamp.br/inpec/index.php/chemkeys/article/view/10014>
doi: 10.20396/chemkeys.v1i0.10014

[28]- **Bulia IL.** Hidrogeoquímica de Águas Minerais Envasadas do Estado de São Paulo. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, 2017, 160 pp.

[29]- **Rebello MAP, Araujo NC.** Águas Minerais de Algumas Fontes Naturais Brasileiras, Rev. Ass. Med. Brasil 1999, 45: 255-260.

[30]- **Morgano MA, Schatti AC, Enriques HA, Mantovani, DMB.** Avaliação Físico-Química de Águas Minerais Comercializadas na Região de Campinas, SP, Cienc. Tecnol. Aliment., 2002, 22: 239-243.

Referência Suplementar

Gutz IGR. CurTiPlot – pH and Acid-Base Titration Curves: Analysis and Simulation freeware, version 4.2. Disponível em: http://www.iq.usp.br/gutz/Curtipot_.html