

Determinação cinética de Mo(VI)

João Carlos de Andrade*
andradej@unicamp.br
Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química

Informações sobre o artigo

Resumo

Histórico

Submetido em 27 de maio de 2024
Aceito em 24 de junho de 2024

Palavras-chave:

Métodos catalíticos de análise,
Determinação de Mo(VI),
Curvas cinéticas,
Efeito da acidez,
Método do tempo fixo,
Método da tangente,
Experimento didático

Uma reação catalítica ocorre quando uma determinada espécie presente no meio reacional (o catalizador) provoca uma diminuição da energia de ativação do sistema, sem ser consumida no processo. Essas reações são particularmente úteis quando se deseja detectar e/ou determinar a presença de quantidades muito pequenas (traços) de substâncias contidas em uma amostra. Algumas reações ocorrem (ou são aceleradas) apenas na presença de catalisadores e o estudo cinético dessas reações fornecem informações valiosas sobre a sua presença ou ausência no meio reacional. Os primeiros exemplos de métodos analíticos baseados na cinética química datam do final do século XIX e estão relacionados com a atividade catalítica das enzimas. Apesar da variedade de métodos desenvolvidos na primeira metade do século XX, os métodos cinéticos deixaram de ser de uso comum, pois eram susceptíveis a erros causados por variáveis mal controladas, como a temperatura, pH e a presença de interferentes, que podiam ativar ou inibir as reações. Somente após os anos 80 é que essa técnica voltou a ser mais estudada com mais afinco. Nesse artigo, de caráter didático, pretende-se demonstrar o uso do método cinético-catalítico na determinação de traços de íons Mo(VI) em solução, com base na reação indicadora de água oxigenada com íons iodeto em meio ácido. A produção de iodo pode ser acompanhada espectrofotometricamente, monitorando-se a formação do complexo $[I_2 - \text{amido}]$, de cor azul intensa, que apresenta seu máximo de absorbância em $\lambda=590$ nm. A reação também pode ser acompanhada monitorando-se a formação do I_2 em solução no seu máximo de absorção em $\lambda=390$ nm, mas a sensibilidade desse procedimento é bem menor. O desenvolvimento da reação indicadora foi observado em intervalos de tempo regulares na presença de diferentes concentrações de Mo(VI), permitindo a construção das curvas cinéticas que relacionam a velocidade da reação com a concentração do catalisador. O objetivo principal desse artigo é o de demonstrar o emprego da técnica cinético-catalítica de análise, usando a espectrofotometria molecular como método de detecção, aplicando o procedimento para a determinação da concentração de íons Mo(VI) em uma amostra contendo (apenas) íons molibdato. Esse método é atrativo como um experimento didático pois, além de relativamente preciso, emprega um instrumental simples e de uso corriqueiro em laboratórios de ensino.



Introdução

Os métodos catalíticos de análise baseiam-se na medida da velocidade de reação ou de uma variável proporcional associada ao processo químico em estudo, como por exemplo, a Absorbância. Do ponto de vista prático, o avanço da reação é observado medindo-se a concentração de uma espécie indicadora em determinados intervalos de tempo, na presença de quantidades conhecidas do catalisador.

Com isso é possível construir curvas de calibração para se obter informações quantitativas dessa espécie contida na amostra.

Aparentemente, o primeiro artigo sobre esse assunto, publicado em 1881[1], refere-se a um procedimento para a determinação da atividade da diastase (α -amilase), onde uma determinada quantidade de amido é hidrolisada por uma quantidade fixa da enzima, em um intervalo fixo de

tempo. O ponto final do processo foi detectado pela ausência da cor azul intensa provocada pela formação do complexo de transferência de carga entre o I_2 e a α -amilose, um dos componentes do amido [2]. As reações catalíticas continuaram a ser estudadas com interesse até a primeira metade do século XX, quando a limitação instrumental da época se mostrou responsável pela falta de precisão e de exatidão dos resultados. Houve então um desinteresse pelo uso desses métodos de análise, que apenas foram retomados partir da década dos anos 80 quando, em função do desenvolvimento das técnicas de medidas, os resultados se mostraram mais confiáveis. A partir de então, outros procedimentos foram idealizados para incluir, dentre outros, o uso de catalisadores não enzimáticos. Panoramas bem amplos sobre esses assuntos poderão ser encontrados em artigos de revisão da época [3,4]. O fato é que os métodos catalíticos são bastante sensíveis, frequentemente muito seletivos e, se o catalisador for uma enzima, a seletividade atinge níveis excelentes.

Em termos analíticos, é muito conveniente que a reação catalisada empregada seja de primeira ordem [5], porque a velocidade da reação se comporta linearmente com a variação da concentração de uma única espécie. Porém, na prática, mesmo que a reação não seja efetivamente de primeira ordem, pode-se forçar uma condição parecida, adicionando excesso de reagentes, de forma que seu consumo durante a reação possa ser considerado desprezível. Sabe-se que

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^m[R]^n$$

e que, se $[R]$ estiver em grande excesso, $[R]^n \sim$ constante, $k[R]^n \sim$ constante = k' , de tal forma que a equação acima pode ser reescrita como

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k'[A]^m$$

Se $m = 1$, a reação é descrita como sendo de pseudo-primeira-ordem [5]

$$-\frac{d[A]}{dt} = k'[A]$$

que, ao ser integrada, resultará em

$$\ln[A]_{t=t} = \ln[A]_{t=0} - k't$$

cujos dados experimentais deverão seguir a equação de uma reta descrita e ilustrada na figura 1(a).

Quando aplicado na determinação da concentração de catalisadores, as condições iniciais de excesso de reagente podem ser estabelecidas de forma que, durante um intervalo de tempo relativamente longo, a variação de concentração de um determinado produto (P) da reação catalisada com o tempo reflita a velocidade da reação. Esta velocidade permanece praticamente inalterada durante esse intervalo de tempo, sendo, no entanto, proporcional à concentração do catalisador, $[C]$. Neste caso, a equação

$$\frac{d[P]}{dt} = k[C] + \text{constante}$$

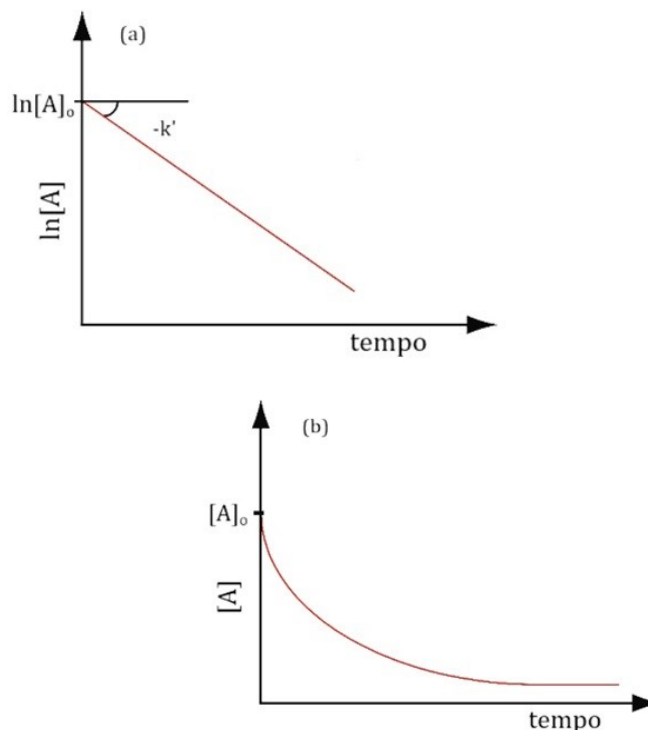


Figura 1. Curvas a serem obtidas para reações de primeira ordem (ou de pseudo-primeira ordem). Na curva (a), sua inclinação será igual à $-k'$, que é a constante de reação observada mantendo-se a concentração de R constante. Extrapolando a curva cinética para $t=0$ se pode determinar a concentração inicial do analito, $[A]_0$. A curva (b) mostra que, neste caso, a concentração de A deve decrescer exponencialmente com o tempo.

é válida e uma curva de calibração pode ser construída relacionando-se a velocidade da reação com a concentração do catalisador. É importante ressaltar que a diminuição da concentração do analito (A) provoca a diminuição da velocidade da reação, e não da constante de velocidade.

Procedimentos de cálculos empregados em determinações catalíticas

Nas determinações catalíticas, uma propriedade físico-química do sistema reacional (ex.: Absorbância) é acompanhada em função do tempo e, posteriormente, relacionada com a concentração da espécie de interesse. Os procedimentos experimentais mais empregados para se estabelecer esta relação são o método do tempo fixo e o método do tempo variável, descritos simplificada e a seguir.

No método do tempo fixo, a propriedade medida é diretamente relacionada com a concentração do analito, após um determinado intervalo de tempo, como ilustrado na Figura 2.

No método do tempo variável (Figura 3) mede-se o tempo necessário para a propriedade monitorada (Absorbância) atinja um valor pré-fixado e correlaciona-se o inverso deste tempo ($1/t$) com a concentração da espécie sob observação.

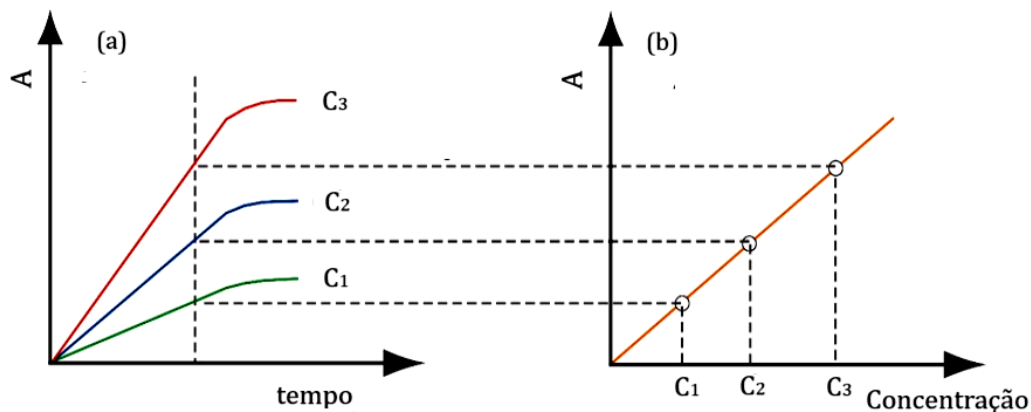


Figura 2. Ilustração de determinação cinética (catalítica) pelo método do tempo fixo. Em (a) estão representadas as curvas cinéticas (experimentais) e em (b), a curva analítica. Na figura, A=Absorbância.

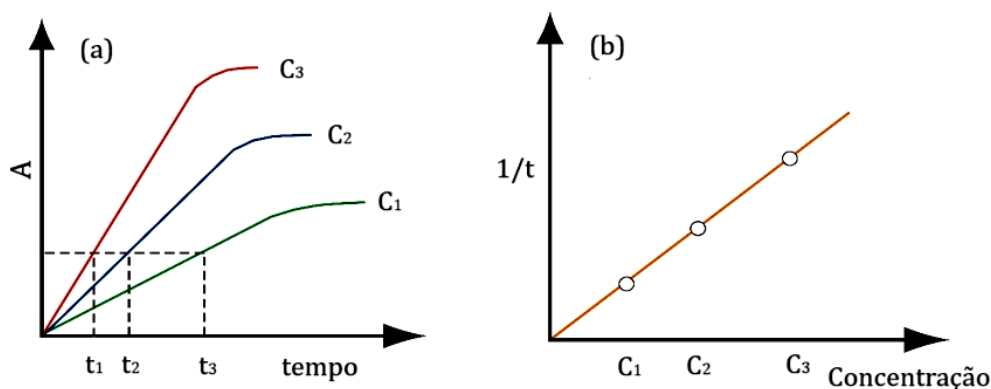


Figura 3. Ilustração de determinação cinética (catalítica) pelo método do tempo variável. Em (a) estão representadas as curvas cinéticas (experimentais) e em (b), a curva analítica. Na figura, A=Absorbância.

Outros métodos de cálculos também podem ser empregados em determinações cinéticas, como o método da velocidade inicial e o método da tangente.

No método da velocidade inicial, a velocidade da reação em $t = 0$ (ou muito próximo disto) é medida e relacionada diretamente com a concentração do analito (catalisador), enquanto no método da tangente a concentração do catalisador é determinada a partir da reta obtida entre os coeficientes angulares (inclinações) das curvas A vs t e as concentrações da espécie a ser determinada. Ao se utilizar o método das tangentes, observar que os valores das absorvâncias devem ser corrigidos. Nesse trabalho, por exemplo, a produção do iodo deve ser considerada *sem o efeito catalítico do Mo(VI)*, de modo que os valores medidos de absorvância devem ser subtraídos daqueles observados nos estudos da influência da acidez, quando o meio reacional é a solução $8,0 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹ de ácido sulfúrico. A descrição desses métodos pode ser encontrado na literatura [3,4,6].

O método de análise

O princípio do método utilizado para a determinação de Mo(VI) em solução aquosa utiliza a reação indicadora entre íons iodeto e peróxido de hidrogênio em meio ácido



que já vem sendo estudada há tempos [6-12]. A lei de velocidade da reação não catalisada, descrita pela equação

$$\frac{d[\text{I}_3^-]}{dt} = k_0[\text{H}_2\text{O}_2][\text{I}^-] + k_1[\text{H}_2\text{O}_2][\text{I}^-][\text{H}^+]$$

mostra que ela pode ser afetada pelas concentrações dos reagentes [7]. Por outro lado, a reação catalisada por Mo(VI), indica um comportamento diferente e obedece a lei de velocidade

$$\frac{d[\text{I}_3^-]}{dt} = k[\text{MnO}_4^{2-}]^{0,5}[\text{H}_2\text{O}_2]^{0,5}[\text{I}^-]^{1,2}$$

quando a concentração de ácido sulfúrico é $8,0 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹ [10]. Estudos quimiométricos posteriores[13] sugerem que apenas a reação catalisada é altamente sensível a alterações na concentração de KI, enquanto a reação não catalisada é grandemente afetada por alterações na concentração de peróxido de hidrogênio. Com base nessas observações, as concentrações analíticas ótimas dos reagentes para determinação de molibdênio foram determinadas como sendo $4,0 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹ de H₂SO₄, $3,5 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ de KI e $5,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ de H₂O₂, valores próximos dos utilizados nesse trabalho.

Parte experimental

Objetivos

O objetivo desse artigo é o de demonstrar o emprego da técnica cinético-catalítica de análise, usando a espectrofotometria molecular como método de detecção aplicando o procedimento para a determinação da concentração de íons Mo(VI) em uma amostra simples, contendo (apenas) íons molibdato.



Cuidados operacionais

Os métodos cinéticos-catalíticos são particularmente utilizados na determinação quantidades muito diminutas de analitos, de modo que impurezas presentes nos reagentes e nos frascos nos quais as soluções podem causar sérios efeitos interferentes nessas determinações. Sendo assim, a limpeza adequada do material volumétrico é de fundamental importância, e todo cuidado deve ser tomado para evitar a contaminação dos reagentes. Em vista disso, toda a vidraria e as celas espectrofotométricas devem ser deixadas imersas em solução de ácido nítrico 5% v/v por, pelo menos, 48 horas. Todos os recipientes devem ser preenchidos pela solução ácida e a bandeja que os contém deve ser coberta com um filme de polietileno. Antes de usar, esse material deve ser muito bem lavado. Primeiramente com água destilada em abundância e, em seguida, com água desionizada. A bancada de trabalho deve ser mantida organizada e limpa, para evitar contaminações durante o experimento. É desejável empregar sempre pipetas de volume variável, utilizando uma ponteira para cada reagente.

Obter todas as informações a respeito dos reagentes serem utilizados no experimento e, a partir deles, fazer os cálculos das quantidades necessárias para a preparação e a padronização das soluções estoque que serão indicadas a seguir. Muito cuidado ao manusear as soluções concentradas de peróxido de hidrogênio e de ácido sulfúrico. As Fichas de Informação de Segurança de Produto Químico - FISPQ (ou, do inglês, Material Safety Data Sheet - MSDS) de todas as substâncias empregadas no experimento deverão ser consultadas. Essas informações podem ser encontradas no site

<http://www.ilpi.com/msds/index.html#Internet>.

Calibração do espectrofotômetro e condições ambientes

Para as medidas espectrofotométricas foi utilizado um espectrofotômetro SHIMADZU 1601PC, que cobre a faixa espectral de 190 a 1100 nm com resolução espectral (largura de banda espectral) de 2 nm, mas outros espectrofotômetros de duplo feixe que operem dentro da região espectral requerida para o experimento também podem ser empregados. De início, ligar o espectrofotômetro e deixá-lo ligado por pelo menos meia hora antes do seu uso. Após esse tempo, posicionar as duas cubetas (amostra e referência) contendo apenas o solvente (no caso, água) e correr um espectro em toda a faixa espectral, (ou pelo menos, entre $\lambda=350$ e $\lambda=700$ nm), para a verificação da estabilidade da linha base. As demais medidas devem ser realizadas seguindo os procedimentos operacionais do equipamento, mas substituindo a cubeta posicionada no feixe da amostra por outra contendo a solução a ser medida, a

fim de se obter o seu espectro na faixa espectral escolhida. Nesse artigo os arquivos dos dados espectrais foram exportados em ASCII e posteriormente trabalhados em planilhas usando o programa ORIGIN 8.1. Todas as reações e medidas espectrofotométricas foram realizadas em temperatura ambiente controlada (sugestão: $23\pm 2^\circ\text{C}$). Para a realização das medidas recomenda-se utilizar cubetas de vidro, mas, dentro da faixa espectral utilizada, também podem ser utilizadas cubetas de policarbonato, de custo mais baixo. Os dados espectrofotométricos obtidos nesse experimento estão sendo disponibilizados no Apêndice para que outros também possam refazer os cálculos usando outras planilhas.

Materiais e soluções

Em se tratando de um experimento didático, é perfeitamente aceitável o emprego apenas de materiais de uso comum em laboratório. Assim, para a realização dessa prática de laboratório, deve-se ter disponíveis, pelo menos, os seguintes recursos:

- 1 balão volumétrico de 1 L,
- 1 balão volumétrico de 250 mL,
- 4 balões volumétricos de 100 mL,
- 10 balões volumétricos de 50 mL,
- 2 pipetas graduadas de 10 mL,
- 3 pipetas volumétricas de 10 mL,
- 2 pipetas graduadas de 5 mL,
- 1 pipeta volumétrica de 5 mL,
- 1 Cronômetro
- 1 Espectrofotômetro de duplo feixe, completo com cubetas espectrofotométricas de 10 mm.

Os reagentes

Os reagentes necessários são soluções concentradas de H_2O_2 (Perhydrol, 30% m/m), de H_2SO_4 (~95% m/m; $d=1,84$ g mL⁻¹; $M=98,08$ g mol⁻¹), além de sólidos como o amido, o KI e o $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (molibdato de amônio) ou o MoO_3 , que pode ser usado como padrão primário. Todos eles usados devem ser de grau analítico e apenas água destilada/deionizada deve ser empregada nas diluições. As soluções devem ser armazenadas em frascos de polietileno de alta densidade.

A preparação das soluções estoque

Rigorosamente, a solução estoque de H_2O_2 de concentração $5,00 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹ deve ser preparada por diluição de uma solução concentrada de peróxido de hidrogênio (30% m/m) e padronizada. A solução de H_2SO_4 4,00 mol L⁻¹ deve ser preparada por diluição do ácido concentrado e padronizado por titulação ácido-base. A solução $1,00 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹ de iodeto de potássio deve ser preparada por dissolução de uma massa adequada do sal em água e padronizada por titulação contra uma solução padrão de nitrato de prata. Os métodos de padronização requeridos podem ser encontrados na literatura e em textos didáticos ou de referência [14,15]. Uma solução estoque padrão de molibdênio 1.000 mg L⁻¹ deve ser preparada partir do molibdato de amônio $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, com posterior padronização gravimétrica, usando 8-hidroxiquinolina

como agente precipitante [14]. Na falta do molibdato de amônio, pode-se utilizar do molibdato de sódio. Alternativamente^(*), esta solução estoque também pode ser preparada diretamente por diluição do conteúdo de uma ampola padronizada Merck-Titrisol (Merck, Alemanha) para 1.000 mL com água ou pela dissolução de 1,5000 g de MoO₃ (padrão primário) em 10 mL de solução de amônia 1+1 v/v, completando-se o volume a 1.000 mL com água. As soluções de trabalho de Mo(VI) devem preparadas diariamente a partir do estoque de 1,00 mg L⁻¹, conforme necessário. Lembrar que é necessária a utilização de reagentes de boa qualidade, pois as reações cinéticas são muito sensíveis a presença de impurezas. Como o experimento deverá ser realizado em um período de 4 horas, é conveniente que as soluções estoque já estejam prontas para uso.

Exercício: Mostre os cálculos e explique em detalhes como deve ser o procedimento de preparo da solução padrão estoque de H₂O₂, a partir do peróxido de hidrogênio concentrado.

As soluções de trabalho

Exceto para as soluções 1,00 x 10⁻² mol L⁻¹ de KI (já preparada como solução estoque) e de amido, preparar as seguintes soluções de trabalho por diluições das soluções estoque:

1. *ácido sulfúrico:* 100 mL de solução 2,00 mol L⁻¹ de H₂SO₄.
2. *molibdato de amônio:* 100 mL de solução 1,00 mg L⁻¹ de Mo(VI).
3. *peróxido de hidrogênio:* 250 mL de solução 1,25 x 10⁻² mol L⁻¹ de H₂O₂. Esta solução, necessariamente, deve ser preparada no dia do experimento.

Uma solução de amido de 1,0 % (m/v) deve ser preparada diretamente por dissolução do sólido em água. Cinquenta mililitros dessa solução são suficientes para a realização do experimento.

Estudo do efeito da acidez na velocidade da reação não catalisada

A partir das soluções de trabalho, por diluição, preparar 50 mL de uma solução que contenha 4,0 x 10⁻⁴ mol L⁻¹ de KI, 8,0 x 10⁻² mol L⁻¹ de ácido sulfúrico, 0,06% (m/v) de amido e 5,0 x 10⁻⁴ mol L⁻¹ de H₂O₂.

() Outras alternativas para o preparo das soluções estoque são:*

Solução de peróxido de hidrogênio 0,1 mol L⁻¹ - Diluir 11,0 g de solução de peróxido de hidrogênio concentrada (30% m/m) para 1 litro com água, padronizar iodometricamente e armazenar em frasco escuro na geladeira.

Solução estoque de iodeto de potássio 1 mol L⁻¹ - Dissolver 166,0 g de iodeto de potássio de grau reagente analítico em 1 litro de água, padronizar por titulação potenciométrica com nitrato de prata e armazenar em frasco escuro.

Solução estoque de molibdato de amônio, 10,0 mmol L⁻¹ - Dissolver 1,766 g NH₄)₆Mo₇O₂₄.4H₂O de grau analítico em 1 litro de água e padronizar adicionando excesso de EDTA 0,0100 mol L⁻¹ e retrotitulando com solução de nitrato de chumbo 0,0100 mol L⁻¹, em pH 5, usando Alaranjado de Xilenol como indicador.

Para isso, colocar inicialmente 30 mL de água desionizada em um balão volumétrico de 50 mL e *adicionar os volumes necessários de cada reagentes, na ordem citada.*

Exercício: calcule o volume de cada reagente a ser transferido das soluções estoque para o balão de 50 mL, de modo a obter as concentrações de trabalho mencionadas.

Completar rapidamente o volume com água desionizada, homogeneizar a solução e acionar um cronômetro, iniciando a contagem de tempo de reação. Colocar a solução em uma cubeta, posicionando-a apropriadamente no caminho óptico do espectrofotômetro. Anote o tempo decorrido entre o ajuste do menisco e a primeira medida de absorbância em $\lambda=590$ nm e deixar correr as leituras das absorbâncias durante 20 minutos. Repetir este procedimento para as outras soluções nas quais somente a concentração de H₂SO₄ é aumentada para 1,6 x 10⁻¹ e para 3,2 x 10⁻¹ mol L⁻¹.

Curvas cinéticas da reação catalisada por Mo(VI)

Em um balão volumétrico de 50 mL, por transferência de volumes apropriados das soluções de trabalho, preparar uma solução que contenha 4,0 x 10⁻⁴ mol L⁻¹ de KI, 8,0 x 10⁻² mol L⁻¹ de ácido sulfúrico, 0,06% de amido, 5,0 x 10⁻⁴ mol L⁻¹ de H₂O₂ e 20 μ g L⁻¹ de Mo(VI). Para isso, colocar inicialmente 30 mL de água desionizada no balão e *adicionar os reagentes na ordem citada.*

Exercício: calcule os volumes de ácido e de catalizador a serem transferidos das soluções estoque para o balão de 50 mL de modo que, após a diluição, sejam obtidas as concentrações mencionadas.

Completar rapidamente o volume com água desionizada, homogeneizar a solução e acionar um cronômetro, iniciando a contagem de tempo de reação. Transferir uma alíquota dessa solução para uma cubeta, posicionando-a apropriadamente no caminho óptico do espectrofotômetro. Anotar o tempo decorrido entre o ajuste do menisco do balão de 50 mL e a primeira medida de absorbância em $\lambda=590$ nm e deixar correr as leituras das absorbâncias durante 20 minutos. Repetir este procedimento para mais quatro outras soluções, variando as quantidades de Mo(VI) para 40, 60, 80 e 100 μ g L⁻¹, de modo a se obter as curvas cinéticas (produção de iodo) na presença de outras concentrações de Mo(VI). Obter também a curva cinética sem a presença do catalizador. Para a construção destas curvas deve-se corrigir o valor de absorbância do iodo produzido *sem o efeito catalítico do Mo(VI)*, utilizando a curva do item anterior, onde a concentração de H₂SO₄ foi igual a 8 x 10⁻² mol L⁻¹.

Resultados e discussão

Construção de curvas

A produção de iodo foi acompanhada espectrofotometricamente monitorando-se a formação do seu complexo com amido, de cor azul, que apresenta máximo de absorbância em $\lambda=590$ nm. As Figuras 4 e 5 mostram, respectivamente, o efeito da acidez na velocidade da reação não

catalisada e o comportamento da reação indicadora na presença de quantidades diferentes de catalizador. Os dados espectrofotométricos foram tabelados e constam de um arquivo (veja o Apêndice) para que os interessados possam reproduzir os gráficos usando outro tipo de planilha de cálculo e permitir que os resultados obtidos na parte experimental possam ser verificados.

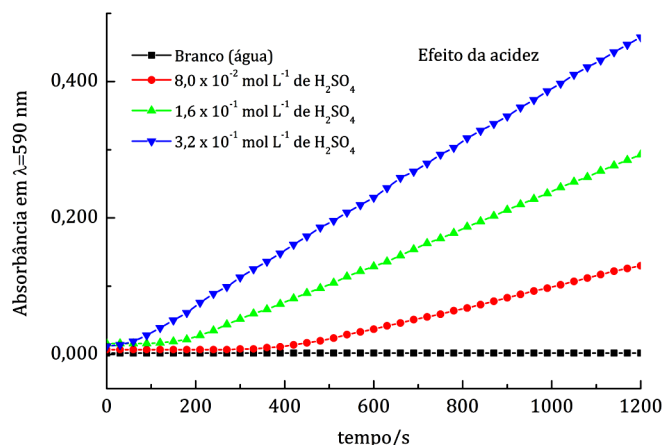


Figura 4. Absorbâncias medidas para a reação indicadora em $\lambda=590$ nm, em função do tempo, para as soluções sem a presença de íons Mo(VI). Estas curvas mostram o efeito da acidez do meio na reação não catalisada. O branco (água) mostra o comportamento da linha base do espectrofotômetro. Gráfico gerado com o software ORIGIN v. 8.1, a partir dos dados espectrais exportados em arquivos ASCII pelo espectrofotômetro.

As curvas cinéticas da reação indicadora catalisada por Mo(VI) podem ser visualizadas na Figura 5.

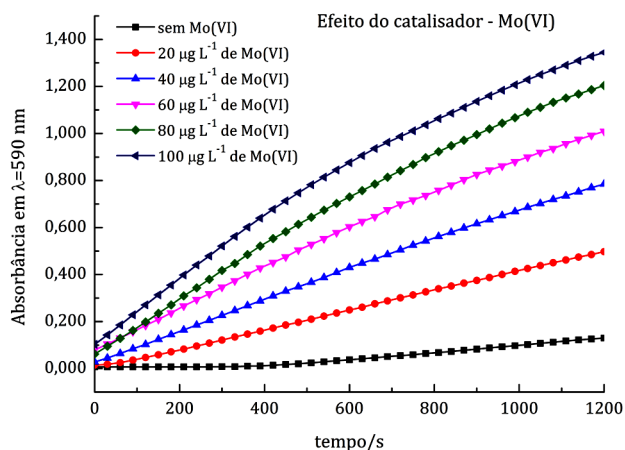


Figura 5. Absorbâncias medidas em $\lambda=590$ nm, em função do tempo, para as soluções na presença (e na ausência) de íons Mo(VI). Estas curvas mostram o efeito do catalisador sobre a reação indicadora, usando como meio reacional a solução 8×10^{-2} mol L⁻¹ de ácido sulfúrico. Gráfico gerado com o software ORIGIN v. 8.1, a partir dos dados espectrais exportados em arquivos ASCII pelo espectrofotômetro (apresentados no Apêndice).

É possível notar na Figura 5 que as curvas absorbância versus tempo de reação perdem visivelmente a linearidade com o aumento do tempo de reação e com o aumento da concentração do catalisador. A Figura 6 mostra o comportamento dessas curvas em um limite de tempo menor.

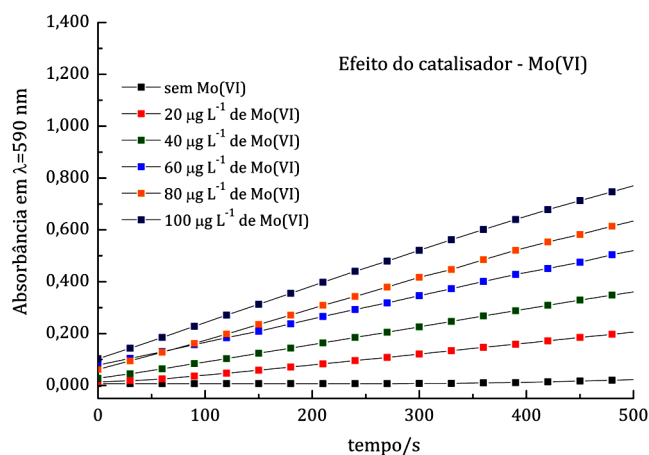


Figura 6. Absorbâncias medidas em $\lambda=590$ nm, em função do tempo, para as soluções na ausência de catalizador (a curva inferior) e, sucessivamente, na presença de 20, 40, 60, 80 e 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ de íons Mo(VI). Estas curvas mostram que o efeito do catalizador sobre a reação indicadora apresenta melhor linearidade em intervalos menores de tempo. Gráfico gerado com o software ORIGIN v. 8.1, a partir dos dados espectrais exportados em arquivos ASCII pelo espectrofotômetro (apresentados no Apêndice).

Determinação do teor de molibdênio em uma amostra

Como parte do experimento, durante a aula, cada grupo deve receber um balão volumétrico de 50 mL contendo uma amostra da solução estoque (padrão) de Mo(VI). Diluir essa amostra com água destilada/desionizada, acertar o menisco e homogeneizar bem a solução. Em um outro balão volumétrico de 50 mL, por transferência de volumes das soluções de trabalho, preparar uma solução que contenha $4,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ de KI, $8,0 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹ de H₂SO₄, 0,06% de amido e $5,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ de H₂O₂, à qual deve ainda ser adicionado 10,0 mL da amostra diluída do catalizador. Para isso, colocar inicialmente 30 mL de água desionizada no balão e *adicionar os reagentes na ordem citada*. Completar rapidamente o volume com água desionizada, homogeneizar a solução e acionar um cronômetro, iniciando a contagem de tempo de reação. Transferir uma alíquota dessa solução para uma cubeta, posicionando-a apropriadamente no caminho óptico do espectrofotômetro. Anotar o tempo decorrido entre o ajuste do menisco e a primeira medida de absorbância em $\lambda=590$ nm e deixar correr as leituras das Absorbâncias durante 10 minutos. Fazer essa medida em duplicata. Com base nos dados espectrofotométricos obtidos, cada grupo deverá calcular a concentração de Mo(VI) na amostra-problema recebida, usando o método do tempo fixo e o método da tangente.

Os procedimentos descritos neste artigo foram testados utilizando-se uma alíquota da solução estoque padrão de Mo(VI) que, ao ser diluída no balão de 50 mL, resultaria em uma amostra com uma concentração equivalente a 250 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Usando o método do tempo fixo

Como já mencionado, o método do tempo fixo se baseia na determinação da concentração do catalizador a partir dos dados obtidos ao se verificar o comportamento da reação indicadora em função do tempo. Assim, a partir dos dados

espectrais (veja o Apêndice) foram obtidos os valores de $A(\text{final})$ para as concentrações de Mo(VI) um tempo fixo de 480 s. Como resultado obteve-se a curva de calibração mostrada na Figura 7.

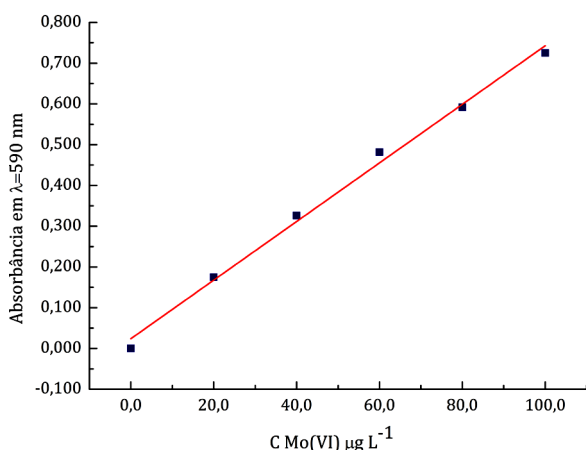


Figura 7. Curva de calibração para a determinação cinético-catalítica de Mo(VI) pelo método do tempo fixo. Os valores de $A(\text{final})$ são calculados subtraindo-se as leituras de absorbância da amostra daquelas lidas para a solução de ácido sulfúrico $8,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ (estudo da influência da acidez). A equação de regressão obtida para essa reta é $A(\text{final}) = 7,20 \times 10^{-3} \text{ C Mo(VI)} + 2,20 \times 10^{-2}$

Utilizando-se então a equação de regressão e o valor de $A(\text{final}) = 0,411$ determinado para a amostra em $t = 480 \text{ s}$, obtém-se

$$0,411 = 7,20 \times 10^{-3} \text{ C Mo(VI)} + 2,20 \times 10^{-2}$$

Determina-se a concentração de Mo(VI) na *solução de leitura* como sendo de $54,0 \mu\text{g L}^{-1}$, ou seja, a solução recebida como amostra apresenta uma concentração calculada de $270,0 \mu\text{g L}^{-1}$. Como a concentração da amostra recebida para análise, após a sua diluição, deveria ser de $250,0 \mu\text{g L}^{-1}$ de Mo(VI), então o resultado da análise apresentou um erro relativo de +8,0%.

Usando o método das tangentes

Para utilizar esse método, inicialmente, é necessário construir as curvas das absorbâncias corrigidas dos padrões de Mo(VI) em função do tempo de reação. Essas correções são calculadas subtraindo-se as leituras de absorbância observadas para cada concentração de Mo(VI) utilizada no estudo dos efeitos do catalizador sobre a reação indicadoras daquelas obtidas para a solução $8,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de ácido sulfúrico (usada no estudo da influência da acidez). Ao se fazer isso, curvas (quase retas) são obtidas, como as mostradas na Figura 8.

Por regressão linear, são então determinados os valores dos coeficientes angulares (corrigidos) de cada uma dessas retas, que serão correlacionados posteriormente com as concentrações de Mo(VI) em uma curva de calibração, como a mostrada pelo gráfico da Figura 9.

Levando o valor do *coeficiente angular corrigido da reta* ($CAC = 8,00 \times 10^{-4}$), obtido do gráfico *absorbância corrigida versus do tempo de reação da amostra*, na equação de regressão mostrada na legenda da Figura 9, determina-se

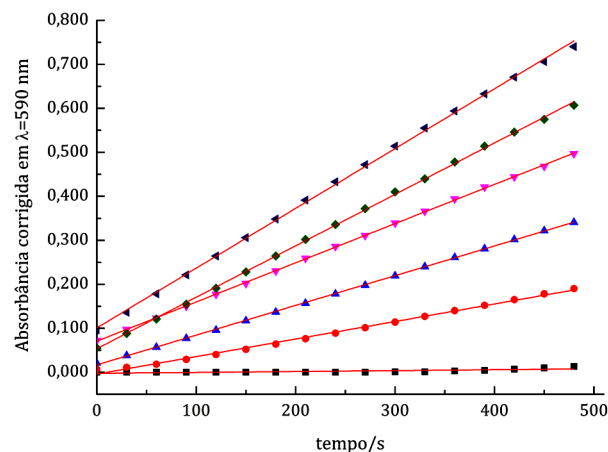


Figura 8. Curvas das Absorbâncias corrigidas em função do tempo de reação.

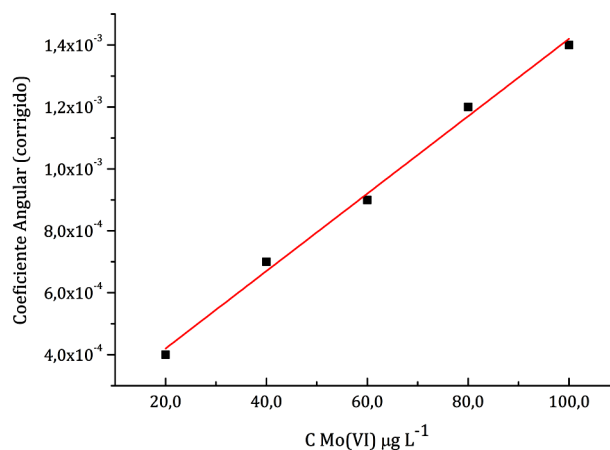


Figura 9. Curva de calibração obtida a partir dos coeficientes angulares corrigidos, determinados a partir o gráfico mostrado na Figura 8. A equação de regressão dessa curva calibração é $\text{Coeficiente Angular (corrigido)} = 1,25 \times 10^{-5} \text{ C Mo(VI)} + 1,70 \times 10^{-4}$.

que a concentração de Mo(VI) na *solução de leitura* deve ser de $50,4 \mu\text{g L}^{-1}$, ou seja, a solução recebida como amostra apresenta uma concentração calculada de $252,0 \mu\text{g L}^{-1}$. Como a concentração da amostra recebida no balão volumétrico de 50 mL, após a sua diluição, deveria ser de $250,0 \mu\text{g L}^{-1}$ de Mo(VI), então esse procedimento apresentou um erro relativo positivo de 0,8%.

Para pensar depois do experimento

Por comparação de resultados, discutir a precisão dos métodos de análise utilizados e comentar sobre suas respectivas vantagens e desvantagens. Comentar os aspectos favoráveis e desfavoráveis do uso de uma acidez maior que a empregada ($8,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) na determinação catalítica de Mo(VI) utilizando a reação indicadora entre o peróxido de hidrogênio e o iodo.

Comentários

Na parte experimental foram descritos alguns procedimentos analíticos para se preparar as soluções estoque e de trabalho, essenciais para se obter resultados com boa precisão e exatidão. Entretanto, como esse artigo descreve um experimento didático, a ser executado por estudantes

em apenas quatro horas de trabalho, pode ser que seja necessário simplificar as operações.

Smith e Kilford [10] mostraram que a lei de velocidade da reação indicadora catalisada por Mo(VI) deve obedecer a equação

$$\frac{d[I_3^-]}{dt} = k[MnO_4^{2-}]^{0,5}[H_2O_2]^{0,5}[I^-]^{1,2}$$

Sendo assim, se a concentração da solução de peróxido de hidrogênio for mantida constante durante todo o experimento e se a de ácido, além de constante, for preparada com uma concentração ao redor de $8,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, então a lei de velocidade indicada acima poderá ser reescrita como

$$\frac{d[I_3^-]}{dt} = k' [MnO_4^{2-}]^{0,5}$$

Ou seja, a velocidade da reação dependerá apenas da concentração do catalizador. Isso indica que apenas as soluções (estoque e de trabalho) de Mo(VI) precisariam ser preparadas com rigor analítico. As demais, mesmo apresentando concentrações aproximadas, não devem afetar em muito a exatidão do método, desde que apresentem valores de concentração próximos daqueles estabelecidos na parte experimental e que sejam utilizados unicamente pelo mesmo grupo de trabalho.

Notar ainda que, apesar de se adicionar o cronômetro ao se completar o volume e homogeneizar as soluções de medida, na prática, o que usa nos cálculos são os dados registrados nos arquivos de saída (ASCII) do espectrofotômetro. Como as reações são relativamente lentas no início, se o tempo de operação decorrido entre o ajuste do menisco do balão contendo a solução e o início do registro das medidas espectrofotométricas for relativamente pequeno (da ordem de ~5 a ~10 s), então os dados coletados podem ser considerados aproveitáveis. Dessa forma, o acionamento do cronômetro serve apenas para informar ao operador se os dados registrados pelo espectrofotômetro podem ser utilizados, ou se é necessário repetir a medida. Medidas cinéticas mais precisas são obtidas em equipamentos específicos mais complexos, com controle de temperatura.

Um outro ponto que chama a atenção são os valores dos erros relativos encontrados. Mesmo sendo um experimento didático, onde o uso de técnicas de análise mais simplificadas pode ser permitida, os erros relativos se mostraram pequenos. Notar que, mesmo usando todas as aproximações permitidas, metodológicas e/ou numéricas, o erro observado para o resultado determinado pelo método das tangentes se mostrou 10 vezes menor que o encontrado usando o método do tempo fixo. Esse deve ser o comportamento esperado, mas uma variação maior poderá ser observada, pois aproximações numéricas envolvendo números muito pequenos podem afetar a grandeza desses erros.

Mais um ponto deve ser ainda destacado. Ao ler esse artigo, alguém poderá pensar que deve ser muito fácil utilizar a técnica cinético-catalítica como procedimento para a

determinação de Mo(VI) em análises de amostra reais. Mas esta não é a realidade, porque a reação indicadora, além de complexa mecanisticamente, também é catalisada por diversos outros íons metálicos (cátions ou ânions), tais como íons Fe(III), V(IV), Zr(IV), W(VI), Cu(II) e Cr(VI), dentre outros. Isso significa que o emprego desse método em análises de amostras reais deve ser, necessariamente, precedido de uma etapa em que a espécie catalizadora (nesse caso, os íons molibdato) seja isolada dos demais interferentes. Isso torna o procedimento de análise bem mais complexo e todo o rigor analítico deve ser empregado nesses casos.

Apêndice

Veja o arquivo contendo os dados espectrais experimentais exportados pelo espectrofotômetro, em PDF

Referências

- [1]- **Roberts W.** On the Estimation of the Amyolytic and Proteolytic Activity of Pancreatic Extracts. Proc. R. Soc. London, 1881, 32: 145-161.
- [2]- **Andrade JC de.** Determinações Iodométricas. Rev. Chemkeys [Online], 2001, 2: 1-6.
Disponível em: <https://econtents.bc.unicamp.br/inpec/index.php/chemkeys/article/view/9623>
doi: 10.20396/chemkeys.v0i2.9623
- [3]- **Müller H, Weiz H.** Catalytic Methods of Analysis. CRC Critical Reviews in Analytical Chemistry, 1982, 13: 313-372.
- [4]- **Pardue HL.** Kinetic Aspects of Analytical Chemistry. Anal. Chim. Acta, 1989, 216: 69-107.
- [5]- **Andrade JC de.** Estudo Cinético de uma Reação Química. Rev. Chemkeys [Online], Vol. 6, 2024: e024001, 1-12
Disponível em: <https://econtents.bc.unicamp.br/inpec/index.php/chemkeys/article/view/18747>
doi: 10.20396/chemkeys.v6i00.18747
- [6]- **Yatsimirskii KB.** Kinetic Methods of Analysis. In: International Series of Monographs in Analytical Chemistry, Belcher R. and Gordon L. (eds.), Pergamon Press: London, UK; Vol. 25, 1966.
- [7]- **Liebhafsky HA, Mohammad A.** The Kinetics of the Reduction, in Acid Solution, of Hydrogen Peroxide by Iodide Ion. J. Am. Chem. Soc. 1933, 55: 3977-3986.
- [8]- **Svehlaand G, Erdey L.** The Use of Landolt Reactions in Quantitative Microanalysis 1. Theoretical Backgrounds of a New Analytical Principle. Microchem. J. 1963, 7: 206-220.
- [9]- **Svehlaand G, Erdey L.** The Use of Landolt Reactions in Quantitative Microanalysis 2. Determination of Traces of Molybdenum by the Hydrogen Peroxide-Iodide Reaction, Microchem. J. 1963, 7: 221-232.

[10]- **Smith RH, Kilford J.** Kinetics of the Molybdate Catalyzed Oxidation of Iodide by Hydrogen Peroxide. *Int. J. Chem. Kinet.*, 1976, 8: 1-10.

[11]- **Copper CL, Koubek E.** Kinetics of the Molybdate and Tungstate Catalyzed Oxidation of Iodide by Hydrogen Peroxide, *Inorg. Chim. Acta*, 1999, 288: 229-232.

[12]- **Cerdà V, González A, Danchana K.** From thermometric to spectrophotometric kinetic-catalytic methods of analysis. A review. *Talanta*, 2017, 167: 733-746.

[13]- **Andrade JC de, Falcão AR, May GM, Coscione, AR.** Modeling a New Fixed-Time Batch Approach for Mo(VI) Determination, *Analytical Letters, Anal. Lett.*, 2007, 40: 947-959.

[14]- **Vogel AI.** *Análise Química Quantitativa*, ed.: Jeffery GH, Bassett J, Mendham J, Denney RC., Editora Guanabara Koogan, 5ª ed., Rio de Janeiro, 1992.

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

Referências complementares

Perez-Bendito D, Silva M. *Kinetic Methods in Analytical Chemistry*. Chichester: Ellis Horwood Limited, 1988.

Mottola, H. A. *Kinetic Aspects of Analytical Chemistry*. New York: John Wiley, 1988.

Skoog DA, West D, Holler FJ, Crouch, SR. *Fundamentos de Química Analítica*, Tradução da 8ª edição Norte-Americana, Thomson Learning, São Paulo, 2006.

Skoog DA, Holler FJ, Nieman TA. *Princípios de Análise Instrumental*, 5ª edição, Bookman, Porto Alegre, 2002.

Harris DC. *Análise Química Quantitativa*, 6ª Edição, LTC Editora, Rio de Janeiro, RJ, 2005.

Christian GD. *Analytical Chemistry*, 6th ed., John Wiley & Sons, New York, 2004.

Kataoka M, Nishimura K, Kambara T. Catalytic Determination of Molybdenum (VI) by Means of an Iodide Ion-Selective Electrode and a Landolt-Type Hydrogen Peroxide-Iodide Reaction, *Talanta*, 1983, 30: 941-944.

Ensafi AA, Haghghi A. Spectrophotometric Reaction Rate Method for the Determination of Molybdenum by its Catalytic Effect on the Oxidation of Pyrogallol Red with Hydrogen Peroxide, *Fresenius J. Anal. Chem.* 1998, 36: 535-538.

Mousavi MF, Karami AR. Catalytic-Spectrophotometric Determination of Trace Amounts of Molybdenum (VI) Ion. *Microchem. J.*, 2000, 64: 33-39.