



Experimentos Didáticos Utilizando Medidas Voltamétricas

João Carlos de Andrade *

Audrey de Arruda Falcão

Elaine Castilho Guedes

dandrade@iqm.unicamp.br

Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química

Informações do Artigo

Histórico do Artigo

Criado em Abril de 2007

Palavras-Chaves

Voltametria

Águas

Aguardente de cana

Sucos de frutas

Níquel

Cobalto

Cobre

Cádmio

Zinco

Ácido ascórbico

Resumo

Algumas técnicas de análise, como a voltametria, são relativamente pouco utilizadas nas disciplinas experimentais de graduação em Química (e ciências afins), apesar de abordadas nas disciplinas teóricas. Como, ao contrário do que se pode pensar, as medidas voltamétricas ainda são bastante utilizadas na prática, pretende-se destacar os aspectos mais diretos de algumas destas técnicas mais comuns, além de sugerir ao leitor a necessidade de buscar um conhecimento mais profundo sobre o tema.

Os experimentos propostos possuem um caráter conceitual e metodológico bem definido e foram testados nas aulas experimentais da disciplina de Química Analítica Instrumental do Instituto de Química da Unicamp. A duração prevista para cada módulo apresentado é de quatro horas de atividades em laboratório, com baixo grau de risco.

Chemkeys. Licenciado sob Creative Commons (BY-NC-SA)

Objetivos

Entender os conceitos associados às técnicas ASV, AdSV e voltametria direta; determinar a concentração de Ni e Co em águas, de Cd, Cu e Pb em aguardente de cana e de ácido ascórbico em sucos de fruta (natural ou artificial) e medicamentos; observar a relação entre essas diferentes técnicas voltamétricas.

Nota: Experimentos testados por Alessandra Franchi, Carolina Dias e Janaína César.

Introdução

As técnicas voltamétricas são caracterizadas pela obtenção de informações sobre a concentração de espécies eletroativas, por meio de medidas de corrente em função do potencial aplicado [1] e as mais comuns foram empregadas neste trabalho para a determinação de Cd, Cu e Pb em aguardente de cana (por ASV, do inglês, *Anodic Stripping Voltammetry*), de Ni e Co em águas de diferentes fontes (por AdSV, do inglês, *Adsorptive Stripping Voltammetry*) e de ácido ascórbico em sucos de fruta, natural ou artificial, e medicamentos (por Voltametria Direta).

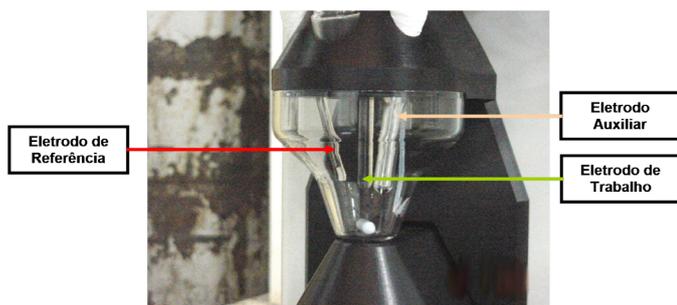
O equipamento utilizado nos experimentos foi um polarógrafo Radiometer modelo POL 150 acoplado a

* Autor para contato

um stand polarógrafo Radiometer modelo MDE 150 (Figura 1-a), constituído por três eletrodos: o eletrodo de gota pendente de mercúrio (HMDE, do inglês, *Hanging Mercury Drop Electrode*) como eletrodo de trabalho, o eletrodo de Ag/AgCl, KCl saturado como eletrodo de referência e um fio de platina como eletrodo auxiliar (Figura 1-b). Todas as determinações utilizaram a técnica de onda quadrada (SWV, do inglês, *Square Wave Voltametry*) para programação do potencial. Esta técnica permite a realização de experimentos de maneira mais rápida do que pela técnica de pulso diferencial, com sensibilidade semelhante ou melhor, pois neste caso também ocorrem compensações da corrente capacitiva [1-3].



(a)



(b)

Figura 1: (a) Polarógrafo Radiometer modelo POL 150 acoplado a um stand polarógrafo Radiometer modelo MDE 150, equipamento utilizado nas determinações voltamétricas. (b) Eletrodos constituintes da cela: eletrodo de gota pendente de mercúrio (HMDE, do inglês, *Hanging Mercury Drop Electrode*) como eletrodo de trabalho, o eletrodo de Ag/AgCl, KCl saturado como eletrodo de referência e um fio de platina como eletrodo auxiliar.

A utilização de três eletrodos na cela eletroquímica é vantajosa, pois permite o uso de eletrodos de referência de dimensões menores, além de permitir a análise de soluções de alta resistência e mais diluídas.

A voltametria tem diversas aplicações nas mais diferentes áreas da química. Dentre estas, citam-se:

- Estudos de processos de adsorção em superfícies;
- Mecanismos de transferência de elétrons em superfícies quimicamente modificadas;
- Determinação quantitativa de íons inorgânicos e de

espécies orgânicas em soluções aquosas;

- Determinação quantitativa de oxigênio molecular em soluções;
- Determinação de espécies químicas de interesse farmacológico, ambiental e biológico;
- Análise de misturas complexas, quando acoplado à técnica de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC) [2].

Cuidados Experimentais

Precauções

- Leia todas as instruções relacionadas ao experimento que irá realizar.
- Verifique os “Material Safety Data Sheet” – MSDS – das substâncias envolvidas no trabalho de laboratório.
- Lave e trabalhe cuidadosamente com a vidraria (veja abaixo).
- Conserve limpa sua bancada. Evite derramar líquidos, mas, se o fizer, limpe imediatamente o local.
- Equipamentos de Proteção Individual (EPI) necessários: óculos e avental.
- Ao término do período de laboratório, lave todas as vidrarias utilizadas e deixe-as da mesma forma em que se encontrou no início da aula.

Lavagem da vidraria

A lavagem da vidraria pode ser feita como sugerido abaixo:

1. Esvaziar o conteúdo do frasco;
2. Limpar a parte externa para retirar as anotações;
3. Adicionar uma gota de detergente líquido no interior de cada frasco e agitar (ou escovar, se possível ou recomendado) a parte interna com o auxílio de uma escova apropriada (cepilho);
4. Enxaguar sete vezes com água da torneira e três vezes com água deionizada;
5. Colocar em banho de ácido nítrico (10%) por aproximadamente 3 horas;
6. Repetir a operação (4) e colocar para secar em estufa ou em local apropriado.

EPI'S

“Equipamentos de Proteção Individual” – EPI, é todo dispositivo de uso individual destinado a proteger a integridade física do operador. Para estes experimentos, recomenda-se o uso dos equipamentos de proteção individual: luvas, óculos, calçados apropriados, avental de algodão.

Menisco

A leitura correta do menisco é feita na perpendicular em relação ao frasco volumétrico, para evitar os erros de paralaxe [4,5]. O ponto mínimo da curvatura do menisco é que deve ser usado como referência para a leitura do volume que está sendo medido. Para soluções não transparentes, como a de permanganato de potássio, deve-se ter como referência de leitura a parte superior do líquido. Para instrumentos que utilizam mercúrio, é o ponto máximo da curvatura que deverá ser usado para este fim.

Experimento 1

A determinação de Ni^{2+} e Co^{2+} em água, por voltametria adsortiva com redissolução anódica

O níquel e o cobalto são ingeridos pelos seres humanos pelo consumo de alimentos e de água que contenha esses íons metálicos, proveniente de contaminações de encanamentos ou do lixiviamento de utensílios de cozinha [6].

Estudos indicam que a carência de níquel pode acarretar distúrbios do crescimento e problemas sanguíneos e hepáticos. No entanto, uma exposição excessiva ao metal pode trazer outras complicações à saúde como, dermatites de contato alérgico ou mesmo câncer das cavidades nasais, do pulmão e de outros órgãos.

Por outro lado, a importância do cobalto está no fato desse metal fazer parte da vitamina B12, também conhecida como cobalamina. Esta vitamina é essencial para a formação de várias proteínas e o revestimento dos nervos, participando também do metabolismo de carboidratos e gorduras. A sua deficiência pode causar anemia megaloblástica, doença caracterizada pela

formação de glóbulos vermelhos grandes e imaturos, além de deficiência na síntese de DNA pelas células [6,7].

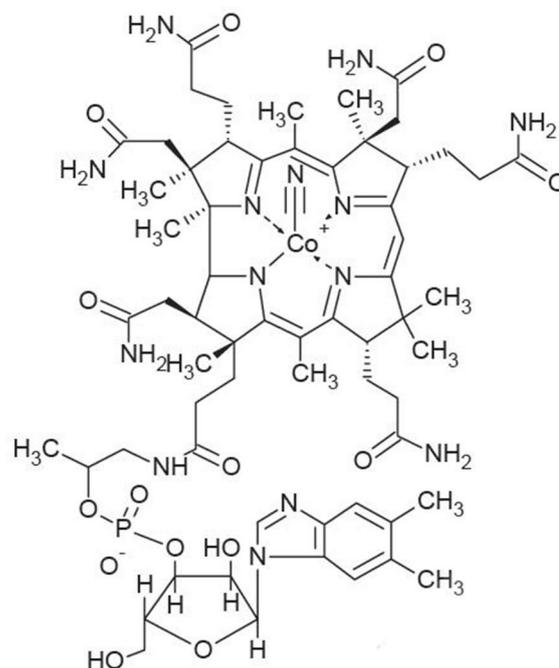


Figura 2: Estrutura molecular da cobalamina.

a) Definições e conceitos

Os elementos níquel e cobalto podem ser determinados sequencialmente na mesma solução por AdSV (do inglês, *Adsorptive Stripping Voltammetry*), usando dimetilglioxima (DMG) como complexante. Os complexos formados com os íons Ni^{2+} e Co^{2+} em meio tamponado (tampão amônia/cloreto de amônio, pH~10) são adsorvidos na gota pendente de mercúrio durante a etapa de acumulação do voltamograma. A complexação se dá pelo deslocamento de um “próton” do grupo *oxima* (-NOH) pelo átomo de Ni (ou de Co) em cada molécula de dimetilglioxima, conforme pode-se observar na Figura 3.

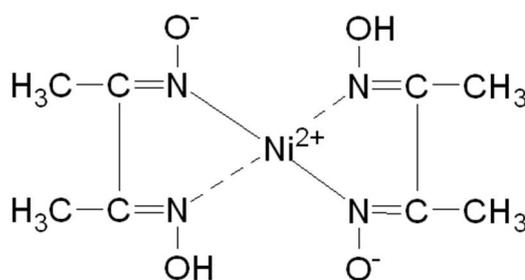


Figura 3: Estrutura molecular do complexo formado entre o níquel e a dimetilglioxima. A mesma estrutura é observada para o complexo com cobalto

A determinação é então executada por uma varredura

de potencial na direção catódica, onde os complexos adsorvidos são re-dissociados para a solução. O valor da corrente de re-dissociação é proporcional à concentração dos íons metálicos em solução.

b) Materiais e Reagentes

- Polarógrafo, completo com a(s) cela(s) e os eletrodos
- Balança analítica
- Um balão volumétrico de 100,0 mL
- Um balão volumétrico de 250,0 mL
- Um balão volumétrico de 500,0 mL
- Pipeta de volume variável de 10,0 μL a 100,0 μL
- Pipeta de volume variável de 100 μL a 1.000 μL
- Pipeta de volume variável de 1,00 mL a 10,00 mL
- Ponteiros descartáveis para pipetas de volume variável
- Quatro béqueres de 100,0 mL
- Duas celas voltamétricas de vidro (para diminuir o tempo do experimento)
- Água deionizada
- Cloreto de amônio
- Solução de amônia concentrada
- Dimetilglioxima
- Álcool etílico
- Solução padrão 1.000,0 mg L⁻¹ de Ni²⁺
- Solução padrão 1.000,0 mg L⁻¹ de Co²⁺
- Amostra de água de torneira (ou mineral)

c) Procedimento experimental

1. Preparo das soluções

- Tampão amônia/cloreto de amônio: Dissolver 26,80 g de cloreto de amônio em água. Adicionar 75,0 mL de amônia concentrada e diluir para 500,0 mL com água deionizada. Homogeneizar.
- Solução alcoólica de dimetilglioxima 0,10 mol L⁻¹: Dissolver 3,00 g de dimetilglioxima e diluir para 100,0 mL com etanol. Homogeneizar.
- Solução padrão de trabalho contendo 1,0 mg L⁻¹ de Ni²⁺ e Co²⁺: Com uma pipeta de volume variável, transferir 250 μL da solução estoque de Ni²⁺ 1.000 mg L⁻¹ e 250 μL da solução estoque de Co²⁺ 1.000 mg L⁻¹ para um balão de 250,0 mL e diluir com água deionizada. Ajustar o menisco e homogeneizar.

2. Condições operacionais

Os parâmetros instrumentais foram definidos para o equipamento utilizado (Polarógrafo Radiometer, modelo POL 150). Para modelos diferentes ou equipamentos de outros fabricantes, consultar o manual.

3. Parâmetros do equipamento:

Método: ASV/CSV

Tabela 1: Parâmetros da cela voltamétrica.

Parâmetros da cela voltamétrica	Tipo ou Valor
Tipo do eletrodo de mercúrio utilizado	HMDE
Número de gotas	4
Velocidade de agitação	400 rpm
Tempo de purga	300s
Tempo de eletrólise	45s
Tempo de repouso	10s
Tempo de crescimento da gota de mercúrio	0,7s

Tabela 2: Parâmetros dos sinais.

Parâmetros dos sinais	Tipo ou Valor
Técnica de aplicação do potencial	SWV
Potencial Inicial	- 700 mV
Potencial Final	- 1300 mV
Duração do Passo	0,04 s
Amplitude do Passo	2 mV
Amplitude do Pulso	-50 mV

Tabela 3: Faixa de corrente aplicada.

Faixa de corrente	Valor
Corrente mínima	10 nA
Corrente máxima	100 μA

Tabela 4: Potenciais característicos.

Elemento	Potencial característico
Níquel	Ao redor de -950 mV
Cobalto	Ao redor de -1100 mV

d) Procedimentos para a realização das medidas

1. Obtenção da curva de calibração extensa

Transferir, separadamente, para béqueres de 100,0 mL, os seguintes reagentes ou soluções: água deionizada,

tampão, solução de dimetilglioxima e a solução padrão de trabalho. Identificar cada frasco.

Adicionar em uma das celas voltamétricas, com as pipetas apropriadas:

- 20,00 mL de água deionizada
- 1,00 mL do tampão amônia/cloreto de amônio
- 200,0 μL da solução de dimetilglioxima $0,10 \text{ mol L}^{-1}$

Fazer a varredura de potencial, conforme as condições experimentais descritas. A primeira medida a ser feita é o branco. Após a medida do branco, fazer cinco adições sucessivas de $25,0 \mu\text{L}$ da solução padrão de trabalho de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ ($\text{Ni}^{2+} + \text{Co}^{2+}$) à cela voltamétrica.

2. O método da adição de padrão

Em outra cela voltamétrica, adicionar:

- 20,00 mL de amostra (água de torneira ou mineral)
- 1,00 mL do tampão amônia/cloreto de amônio
- 200 μL da solução de dimetilglioxima $0,10 \text{ mol L}^{-1}$

A primeira medida a ser realizada corresponde ao valor de corrente da amostra. Após esta medida, fazer 3 adições de $25,0 \mu\text{L}$ da solução padrão de trabalho de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ ($\text{Ni}^{2+} + \text{Co}^{2+}$) à cela voltamétrica.

e) Relatório

Obter os voltamogramas, identificar o valor das correntes de pico e confeccionar os gráficos das curvas de calibração externa para cada uma das espécies de interesse (analitos) e a curvas das adições de padrão para as amostras. Anotar os dados referentes à execução dos experimentos.

Com as equações das curvas de calibração, calcular as concentrações das espécies de interesse na amostra pelo método da curva de calibração externa e pelo método da adição de padrão. Comparar os resultados.

Tabela 5: Dados para a obtenção das curvas de calibração externa

Volume de trabalho Ni e Co ($1,0 \text{ mg L}^{-1}$)	Corrente Ni / nA	Corrente Co / nA
0 μL		
40 μL		

80 μL		
120 μL		
160 μL		
200 μL		

Tabela 6: Dados para a obtenção das curvas de calibração por adição de padrão

Volume de trabalho Ni e Co ($1,0 \text{ mg L}^{-1}$)	Corrente Ni / nA	Corrente Co / nA
0 μL		
50 μL		
100 μL		
150 μL		

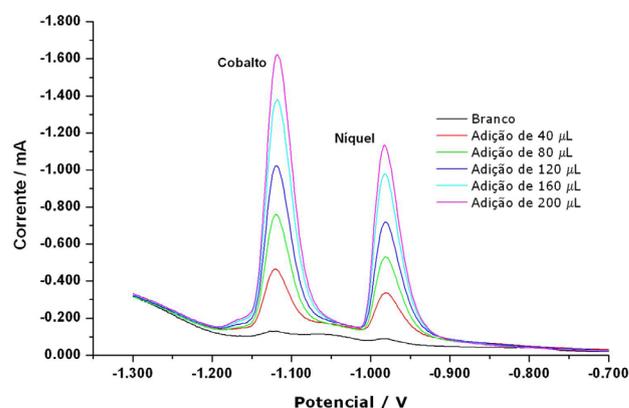
Tópicos para discussão no relatório

- Após determinar a quantidade de Ni e Co presentes pelos dois métodos, indicar qual é mais o preciso? Por quê?
- Existem outros métodos e/ou técnicas para determinar Ni e Co em águas? Quais? Exemplifique.
- Para complexação de Ni e Co podem ser empregados outros agentes complexantes? Quais?

Sugestões adicionais

- Determine o teor de Ni e Co em outras amostras de água (ex.: rio, lago ou de fontes termais, etc). Se a amostra estiver turva, filtrar (de preferência em filtro de $45 \mu\text{m}$) antes de proceder a determinação.

Voltamogramas típicos



f) O descarte dos resíduos

Os resíduos gerados nesse experimento devem ser guardados em um frasco plástico, devidamente rotulados, para serem processados posteriormente pelos procedimentos indicados pela Comissão de Biossegurança da sua Instituição.

Experimento 2

A determinação de Cd^{2+} , Cu^{2+} e Pb^{2+} aguardentes de cana, por voltametria de redissolução anódica

Os íons metálicos participam das funções vitais do organismo humano. A ausência de alguns deles pode ocasionar doenças, tais como: anemia, por deficiência de ferro; retardamento do crescimento, por falta de zinco e má formação óssea em crianças, por falta de cálcio. Alguns íons de metais e semi-metais, por sua vez, quando presentes no organismo humano, podem causar intoxicações. São exemplos clássicos: o arsênico, o chumbo, o cádmio e o mercúrio.

O chumbo, por exemplo, pode causar intoxicação através da absorção pelo sistema gastrointestinal e pelas vias respiratórias. Provoca distúrbios neurológicos (dores de cabeça, convulsões, delírios e tremores musculares), gastrintestinais (vômitos e náuseas) e renais. Elevadas concentrações de íons chumbo podem levar à morte.

O zinco é um metal essencial para o funcionamento do organismo humano, estimulando a atividade de muitas enzimas; é um metal importante para o funcionamento do sistema imune e para a cicatrização de cortes e feridas; estimula o paladar e o sabor; é fundamental para o crescimento e o desenvolvimento de crianças e adolescentes. As principais fontes de zinco são: carnes (vermelha e de frango), feijão, frutos do mar, nozes, grãos e cereais. A falta de zinco pode provocar retardamento mental, perda de cabelo, diarreia, retardamento da atividade sexual, impotência, lesões nos olhos e na pele e perda de apetite [8,9].

Por outro lado, o excesso de cobre é nocivo ao organismo humano, pois interfere nas atividades catalíticas de algumas enzimas. Como o teor máximo de cobre permitido em aguardente de cana no Brasil é relativamente alto (5 mg L^{-1}) e como o consumo dessa bebida no Brasil é elevado, torna-se importante controlar do seu teor neste tipo de bebida [10].

a) Definições e conceitos

Os íons dos elementos cádmio, cobre e chumbo podem ser determinados sequencialmente por ASV (do inglês, *Anodic Stripping Voltammetry*). Durante a etapa de eletrólise, as espécies Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} são reduzidas e formam amálgamas na gota pendente de mercúrio. A determinação é então executada por uma varredura de potencial na direção anódica, de modo que os metais que formaram amálgamas são re-dissolvidos e voltam para solução nas suas formas iônicas. Os valores das correntes são proporcionais à concentração destes íons em solução.

b) Equipamentos, Materiais e Reagentes

- Polarógrafo, completo com a(s) cela(s) e os eletrodos
- Balança analítica
- Um balão volumétrico de 100,0 mL
- Um balão volumétrico de 250,0 mL
- Pipeta de volume variável de 10,0 μL a 100,0 μL
- Pipeta de volume variável de 100 μL a 1.000 μL
- Pipeta de volume variável de 1,00 mL a 10,00 mL
- Ponteiras descartáveis para pipetas de volume variável
- Três béqueres de 100,0 mL
- Duas celas voltamétricas de vidro (para diminuir o tempo do experimento)
- Água deionizada
- Ácido clorídrico, P.A.
- Solução padrão de Cu^{2+} 1.000 mg L^{-1}
- Solução padrão de Pb^{2+} 1.000 mg L^{-1}
- Solução padrão de Cd^{2+} 1.000 mg L^{-1}
- Amostra de aguardente de cana (cachaça)

c) Procedimento experimental

1. Preparo das soluções

- Eletrólito suporte: solução $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido clorídrico (preparar 250,0 mL)
- Solução padrão de trabalho contendo 50,0 mg L^{-1} de Cu^{2+} , Pb^{2+} e Cd^{2+} : Transferir com uma pipeta de volume variável 2,50 mL da solução estoque de Cu^{2+} 1.000 mg L^{-1} , 2,50 mL da solução estoque de Pb^{2+} 1.000 mg L^{-1} e 2,50 mL da solução estoque de Cd^{2+} 1.000 mg L^{-1} para um balão de 50,0 mL e diluir com água deionizada.

2. Condições operacionais

Os parâmetros instrumentais foram definidos para o equipamento utilizado (Polarógrafo Radiometer, modelo POL 150). Para modelos diferentes ou equipamentos de outros fabricantes, consultar o manual.

3. Parâmetros do equipamento:

Método: ASV/CSV

Tabela 7: Parâmetros da cela voltamétrica.

Parâmetros da cela voltamétrica	Tipo ou Valor
Tipo do eletrodo de mercúrio utilizado	HMDE
Número de gotas	4
Velocidade de agitação	400 rpm
Tempo de purga	300 s
Tempo de eletrólise	45 s
Tempo de repouso	10 s
Tempo de crescimento da gota de mercúrio	0,7 s

Tabela 8: Parâmetros dos sinais.

Parâmetros dos sinais	Tipo ou valor
Técnica de aplicação do potencial	SWV
Potencial inicial	- 800 mV
Potencial final	100 mV
Duração do passo	0,04 s
Amplitude do passo	1 mV
Amplitude do pulso	+50 mV

Tabela 9: Faixa de corrente aplicada.

Faixa de corrente	Valor
Corrente mínima	10 nA
Corrente máxima	10 μ A

Tabela 10: Potenciais característicos.

Elemento	Potencial característico
Cádmio	Ao redor de -590 mV
Chumbo	Ao redor de -380 mV
Cobre	Ao redor de -60 mV

d) Procedimentos para a realização das medidas

1. Obtenção da curva de calibração extensa

Adicionar em uma das celas voltamétricas, com as pipetas apropriadas:

- 20,00 mL de água deionizada
- 2,00 mL do eletrólito suporte

A primeira medida é o **branco**. Após a medida do branco, fazer cinco adições de 40,0 μ L da solução padrão de trabalho 50,0 mg L⁻¹, contendo Cu²⁺, Pb²⁺ e Cd²⁺.

2. O método da adição de padrão

Em outra cela voltamétrica, adicionar:

- 0,50 mL de amostra (aguardente de cana)
- 19,50 mL de água deionizada
- 2,00 mL do eletrólito suporte

A primeira medida realizada corresponde ao valor de corrente da amostra. Após a medida da amostra, fazer três adições de 15,0 μ L da solução padrão de trabalho 50,0 mg L⁻¹, contendo Cu²⁺, Pb²⁺ e Cd²⁺.

e) Relatório

Obter os voltamogramas, identificar o valor das correntes de pico e confeccionar os gráficos das curvas de calibração externa para cada uma das espécies de interesse (analitos) e a curvas das adições de padrão para as amostras. Anotar os dados referentes à execução dos experimentos.

Com as equações das curvas de calibração, calcular as concentrações dos analitos de interesse na amostra pelo método da curva de calibração externa e pelo método da adição de padrão. Comparar os resultados.

Tabela 11: Dados para a obtenção das curvas de calibração externa.

Volume da solução de trabalho Cd, Pb e Cu (50,0 mg L ⁻¹)	I Cd / μ A	I Pb / μ A	I Cu / μ A
0 μ L			
40 μ L			
80 μ L			
120 μ L			
160 μ L			
200 μ L			

Tabela 12: Dados para a obtenção das curvas de calibração por adição de padrão

Volume da solução de trabalho Cd, Pb e Cu (50,0 mg L ⁻¹)	I Cd / μ A	I Pb/ μ A	I Cu / μ A
0 μ L			
50 μ L			
100 μ L			
150 μ L			

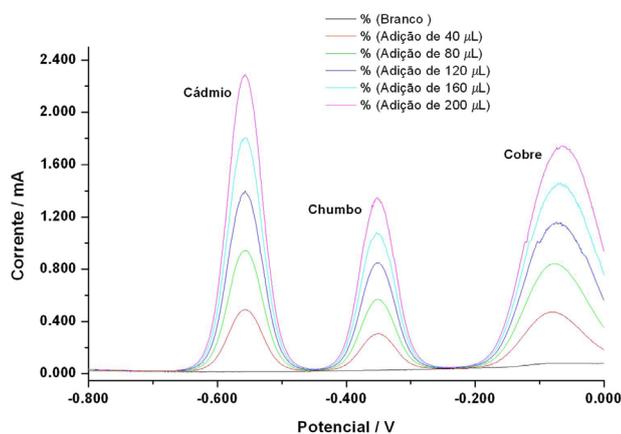
Tópicos para discussão no relatório

- Determinar a quantidade de Cd, Pb e Cu presente na amostra, através dos métodos da curva de calibração e da adição de padrão. Qual método é mais preciso? Por quê?
- Existem outros métodos e/ou técnicas para determinar Cu, Pb e Cd em aguardente de cana? Quais? Exemplifique.
- Qual o analito encontrado em maior quantidade na aguardente de cana? Por quê?

Sugestão adicional

- Tente analisar o teor desses elementos em outros tipos de bebida. Pode-se também analisar etanol (comercial ou combustível hidratado), mas nestes casos é conveniente abrir a amostra previamente, pois podem existir outros compostos orgânicos complexantes ou eletroativos no produto (interferentes).

Voltamogramas típicos



f) O descarte dos resíduos

Os resíduos gerados nesse experimento devem ser guardados em um frasco plástico, devidamente rotulados, para serem processados posteriormente pelos procedimentos indicados pela Comissão de Biossegurança da sua Instituição.

Experimento 3

A determinação de ácido ascórbico por voltametria direta

O ácido ascórbico, nome químico da vitamina C, é uma substância orgânica simples e interessante, devido aos efeitos benéficos a saúde como vitamina, além de seu uso como reagente e como aditivo em alimentos [11,12].

A vitamina C não é sintetizada pelos animais, inclusive o Homem, pois não possuem a enzima, gulonolactona oxidase, envolvida na biossíntese do ácido L-ascórbico a partir da D-glicose, sendo a ingestão pelos alimentos a única fonte de vitamina C.

Os mamíferos necessitam de vitamina C para formação adequada do tecido conjuntivo, como o colágeno. Quando ocorre deficiência de vitamina C na dieta alimentar, ocorre a síntese defeituosa do tecido colagenoso, e o desenvolvimento da doença conhecida como escorbuto. Frutas cítricas frescas, batata assada e verduras são boas fontes de vitamina C [12].

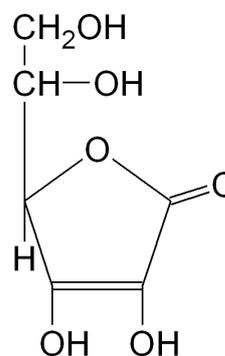


Figura 4: Estrutura molecular da vitamina C (ácido ascórbico).

a) Definições e conceitos

O ácido ascórbico é determinado por voltametria direta,

com uma varredura de potencial na direção anódica. A amostra é preparada em meio tamponado, tampão ácido acético/acetato de sódio com pH 4,70. O resultado da corrente é proporcional à concentração de ácido ascórbico em solução.

b) Materiais e Reagentes

- Polarógrafo, completo com a(s) cela(s) e os eletrodos
- Balança analítica
- Um balão volumétrico de 100,0 mL
- Um balão volumétrico de 500,0 mL
- Pipeta de volume variável de 10,0 μL a 100,0 μL
- Pipeta de volume variável de 100 μL a 1.000 μL
- Pipeta de volume variável de 1,00 mL a 10,00 mL
- Ponteiras descartáveis para pipetas de volume variável
- Três béqueres de 100,0 mL
- Duas celas voltamétricas de vidro (para diminuir o tempo do experimento)
- Água deionizada
- Ácido acético, P.A.
- Acetato de sódio
- Ácido ascórbico
- Amostra de suco de fruta ou medicamento

c) Procedimento experimental

1. Preparo das soluções

- Tampão acetato de sódio, pH 4,7: Dissolver 20,50 g de CH_3COONa em água, adicionar 15,0 mL de CH_3COOH e diluir para 500,0 mL com água.
- Solução padrão de ácido ascórbico 500,0 mg L^{-1} : Dissolver 50,0 mg de ácido ascórbico em água e diluir para 100,0 mL.

2. Condições operacionais

Os parâmetros instrumentais foram definidos conforme o manual do equipamento utilizado (Polarógrafo Radiometer, modelo POL 150). Para modelos diferentes ou equipamentos de outros fabricantes, consultar o manual.

3. Parâmetros do equipamento:

Método: Direct

Tabela 13: Parâmetros da cela voltamétrica.

Parâmetros da cela voltamétrica	Tipo e/ou Valor
Tipo do eletrodo de mercúrio utilizado	HMDE
Número de gotas	4
Velocidade de agitação	400 rpm
Tempo de purga	300 s
Tempo de crescimento da gota de mercúrio	0,5 s

Tabela 14: Parâmetros dos sinais.

Parâmetros dos sinais	Tipo e/ou valor
Técnica de aplicação do potencial	SWV
Potencial inicial	- 20 mV
Potencial final	250 mV
Duração do passo	0,04 s
Amplitude do passo	2 mV
Amplitude do pulso	+50 mV

Tabela 15: Faixa de corrente aplicada.

Faixa de corrente	Valor
Corrente mínima	10 nA
Corrente máxima	10 μA

Tabela 16: Potencial característico.

Espécie Química	Potencial característico
Ácido ascórbico	Ao redor de 100 mV

d) Procedimentos para a realização das medidas

A determinação de ácido ascórbico em sucos de fruta

1. Obtenção da curva de calibração extensa

Adicionar na cela voltamétrica, com as pipetas de volume variável:

- 20,00 mL de água deionizada
- 4,00 mL do tampão

A primeira medida é o branco. Após a medida do branco, fazer cinco adições de 50,0 μL da solução padrão de ácido ascórbico 500,0 mg L^{-1} .

2. O método da adição de padrão

Adicionar na cela voltamétrica, com as pipeta de volume variável:

- 1,00 mL de amostra (suco de fruta)
- 19,00 mL de água deionizada
- 4,00 mL do tampão

A primeira medida a ser realizada é a amostra. Após a medida da amostra, fazer três adições de 100,0 μL da solução padrão de ácido ascórbico 500,0 mg L^{-1} .

A determinação de ácido ascórbico em medicamentos

1. Obtenção da curva de calibração extena

Adicionar na cela voltamétrica, com as pipetas de volume variável:

- 20,00 mL de água deionizada
- 4,00 mL do tampão

A primeira medida é o branco. Após a medida do branco, fazer cinco adições de 50,0 μL da solução padrão de ácido ascórbico 500,0 mg L^{-1} .

2. O método da adição de padrão

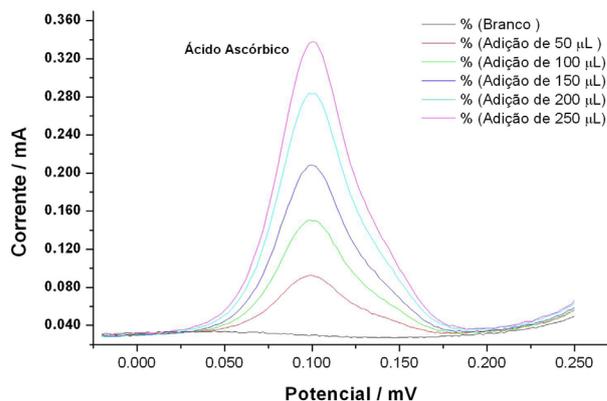
Inicialmente deve-se dissolver 1 comprimido do medicamento em 100 mL de água deionizada e homogeneizar bem a mistura. Em caso de medicamento efervescente deve-se, antes da realização da análise, retirar o gás carbônico da solução através de ultra-som ou agitação.

Adicionar na cela voltamétrica, com as pipeta de volume variável:

- 50,00 μL da amostra preparada
- 20,00 mL de água deionizada
- 4,00 mL do tampão

A primeira medida realizada corresponde ao valor de corrente da amostra. Após a medida da amostra, fazer três adições de 100,0 μL da solução padrão de ácido ascórbico 500,0 mg L^{-1} .

Voltamograma típico



e) Relatório

Obter os voltamogramas, identificar o valor das correntes de pico e confeccionar os gráficos das curvas de calibração externa para cada uma das espécies de interesse (analitos) e a curvas das adições de padrão para as amostras. Anotar os dados referentes à execução dos experimentos.

Com as equações das curvas de calibração, calcular as concentrações dos analitos de interesse na amostra pelo método da curva de calibração externa e pelo método da adição de padrão. Comparar os resultados.

Tabela 17: Intensidade das correntes para o ácido ascórbico na curva de calibração.

Volume da solução de Ácido ascórbico (500,0 mg L^{-1})	C Ácido ascórbico / $\mu\text{g L}^{-1}$	I Ácido ascórbico / μA
0 μL		
50 μL		
100 μL		
150 μL		
200 μL		
250 μL		

Tabela 18: Intensidade das correntes para o ácido ascórbico na amostra.

Volume da solução de Ácido ascórbico (500,0 mg L^{-1})	C Ácido ascórbico / $\mu\text{g L}^{-1}$	I Ácido ascórbico / μA
0 μL		
100 μL		
150 μL		
200 μL		

Tópicos para discussão no relatório

- Determinar a quantidade de ácido ascórbico presente na amostra, através dos métodos da curva de calibração e da adição de padrão. Qual método é mais preciso? Por quê?
- Existem outros métodos e/ou técnicas para determinar ácido ascórbico em suco de fruta? Quais? Exemplifique.
- Qual é o mecanismo de reação envolvido na determinação do ácido ascórbico por voltametria?

Sugestão

- Além das fontes de vitamina C utilizadas no experimento, sugira outras que também possam ser analisadas pelas técnicas voltamétricas.

e) O descarte dos resíduos

Os resíduos gerados nesse experimento podem ser descartados diretamente na pia.

Referências

1. **Aleixo, L. M.**, Voltametria: conceitos e técnicas, <http://www.chemkeys.com>, Acessado em 20/Jul/2006.
2. **Skoog, D.A.; Leary, J.J.**, Principles of Instrumental Analysis. 4th. ed. Saunders: College Publishing, 1995.
3. **Christian, G.D.**, Analytical Chemistry. 5th. ed. New York: John Wiley & Sons, 1994.
4. **Baccan, N.; de Andrade, J.C.; Godinho, O.E.S.; Barone, J.S.**, "Química Analítica Quantitativa Elementar", 3aed., 3a reimpressão, Editora Edgard Blücher Ltda, São Paulo, 2005, p.174.
5. **Henriksson, U.; Eriksson, J.C.**, Thermodynamics of capillary rise: Why is the meniscus curved?, J. Chem. Educ., 2004, 81: 150-154.
6. **Azevedo, F. A.; Chasin, A. M.**, (ed). Metais: Gerenciamento da toxicidade. São Paulo: Atheneu, 2003.
7. O cobalto. <http://www.oligopharma.com.br/oligoelementos/aplicacoes.htm> acessado em 20/07/2006.
8. **Massabni, A. C.**, Os metais e a saúde humana, acessado em 20/07/2006. <http://www.crq4.org.br/quimicaviva>
9. **Massabni, A. C.**, A versatilidade do zinco, acessado em 20/07/2006. <http://www.crq4.org.br/quimicaviva>
10. **Hüchler, I. L.; Silva, F. A. M.**, Método potenciométrico para determinação de cobre em cachaça. Química Nova, 1999, 22: 339-341.
11. **Pain, A. P. S.; Kronka, E. Ap. M.; Reis, B. F.**, Determinação espectrofotométrica de ácido ascórbico em fármacos empregando amostragem binária em fluxo. Química Nova, 1998, 21: 47-50.
12. **Fiorucci, A. R.; Soares, M. H. F. B.; Cavalheiro, E. T. G.**, A importância da vitamina C na sociedade através dos tempos. Química Nova na Escola. 2003, 17: 2-7.