Escola Técnica Estadual TIQUATIRA	**Componente Curricular:** **Analise Química Instrumental** **Prof. Barbosa** 4º Módulo de Química Procedimento de Prática Experimental	**Competências** Identificar espécies químicas por meio de testes qualitativos e quantitativos. Selecionar procedimentos de preparação e execução de analises. Selecionar técnicas de manutenção e calibração de equipamentos, instrumentos e acessórios

Titulação Potenciométrica do AAS

1- Equipamento e Material Utilizado

- Becher de colo longo de 300 mL;
- Graal e Pistilo;
- Solução padrão NaOH 0,1N - fator de correção: 0,9678;
- Comprimidos de AAS infantil 100mg – Fabricante: EMS;
- Bureta automática – Marca: Scott Gerate; Modelo: T80/20 220V;
- Eletrodo de vidro combinado – Marca: Tecnopon;
- pHmetro – Marca: Tecnal; Modelo: 3MP bivolt;
- Banho ultrasônico – Marca: Odontobras; Modelo: Ultrasonic 1440 plus 110V;
- Balança Analítica – Marca: Ohaus; Modelo: Analytical Standard AS200 110V;
- Agitador – Marca: Stirrer; Modelo: OP-951 110V.

2- Condições de Análise:

- Tampões utilizados de pH = 7,00 e pH = 4,00 – Marca: MS Tecnopon;
- Sensibilidade 101,0%;
- Resolução 0,01.

3- Apresentação dos Resultados Obtidos

Comprimido	Massa (g)	Comprimido	Massa (g)
1	0,1616	6	0,1622
2	0,1604	7	0,1699
3	0,1605	8	0,1618
4	0,1613	9	0,1567
5	0,1597	10	0,1614
Massa Média ($\overline{m}$)	0,1615g		

Tabela[1]: Massas relativas a cada comprimido contido na cartela.

A cartela de comprimidos de AAS vem com 10 comprimidos, o que, em parâmetros estatísticos, é de boa valia para o grau de confiabilidade e precisão do método uma vez que é utilizada a massa média dos dez comprimidos.

1ª Titulação

m_{AAS}= 0,1610g

Volume	pH	ΔpH/ΔV	Δ²pΔV²
0,00	3,08	—	—
0,50	3,15	0,14	—
1,00	3,24	0,18	0,04
1,50	3,32	0,16	-0,02
2,00	3,42	0,2	0,04
2,50	3,52	0,2	0
3,00	3,64	0,24	0,04
3,50	3,77	0,26	0,02
4,00	3,93	0,32	0,06
4,50	4,13	0,4	0,08

5,00	4,45	0,64	0,24
5,50	5,24	1,58	0,94
6,00	6,57	2,66	1,08
6,50	8,37	3,6	0,94
7,00	9,58	2,42	-1,18
7,50	9,96	0,76	-1,66
8,00	10,18	0,44	-0,32
8,50	10,32	0,28	-0,16
9,00	10,41	0,18	-0,1

Tabela[2]: Valores de Volume e pH encontrados na primeira titulação, e suas respectivas derivada 1ª e derivada 2ª.

2ª Titulação

m_{AAS}= 0,1623g

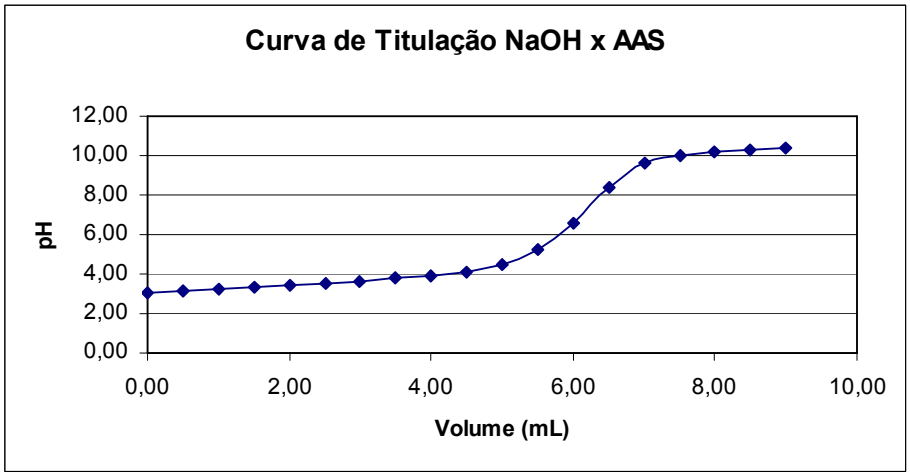
V (mL)	pH	ΔpH/ΔV	ΔΔpΔΔV
0	3,01	—	—
0,5	3,11	0,2	—
1	3,2	0,18	-0,02
1,5	3,3	0,2	0,02
2	3,42	0,24	0,04
2,5	3,53	0,22	-0,02
3	3,67	0,28	0,06
3,5	3,82	0,3	0,02
4	4,02	0,4	0,1
4,5	4,29	0,54	0,14
5	4,87	1,16	0,62
5,5	6,22	2,7	1,54
6	7,7	2,96	0,26
6,1	8,57	8,7	5,74
6,2	8,92	3,5	-5,2
6,3	9,19	2,7	-0,8
6,4	9,31	1,2	-1,5
6,5	9,46	1,5	0,3
6,6	9,56	1	-0,5
6,7	9,66	1	$-8{,}88178 \times 10^{-15}$
6,8	9,72	0,6	-0,4
6,9	9,8	0,8	0,2
7	9,86	0,6	-0,2
7,5	10,12	0,52	-0,08
8	10,28	0,32	-0,2
8,5	10,4	0,24	-0,08
9	10,5	0,2	-0,04

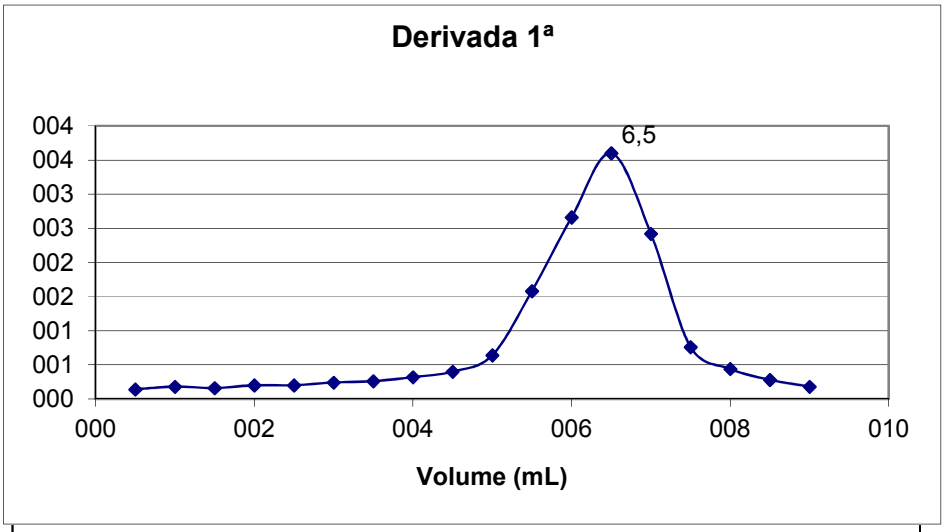
Tabela[3]: Valores de Volume e pH encontrados na segunda titulação, e suas respectivas derivada 1ª e derivada 2ª.

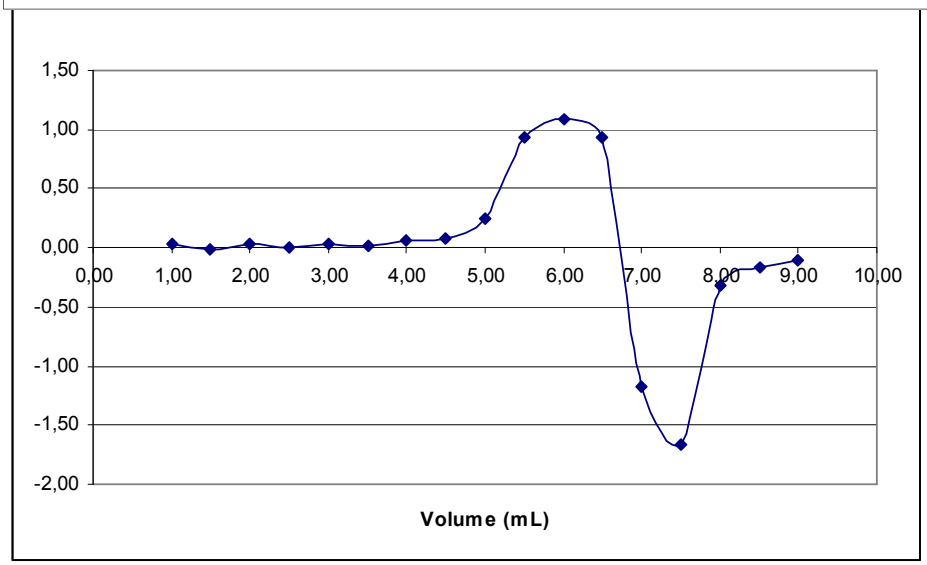
4- Questões a Serem Discutidas no Relatório

1- Construir três gráficos, tendo como abscissa comum o volume de base em mL e como ordenadas o ΔE ou ΔpH, ΔE/ΔV ou ΔpH/ΔV e Δ(ΔE/ΔV)

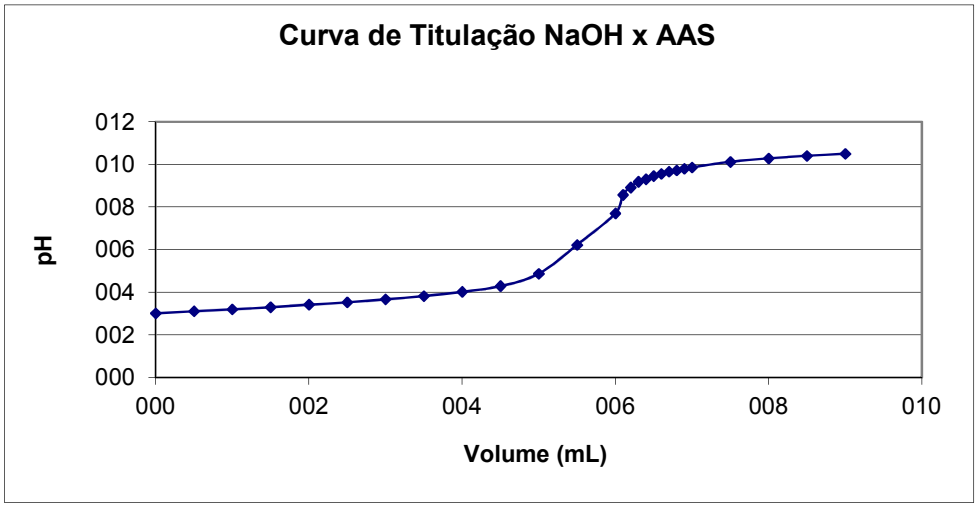
1ª Titulação

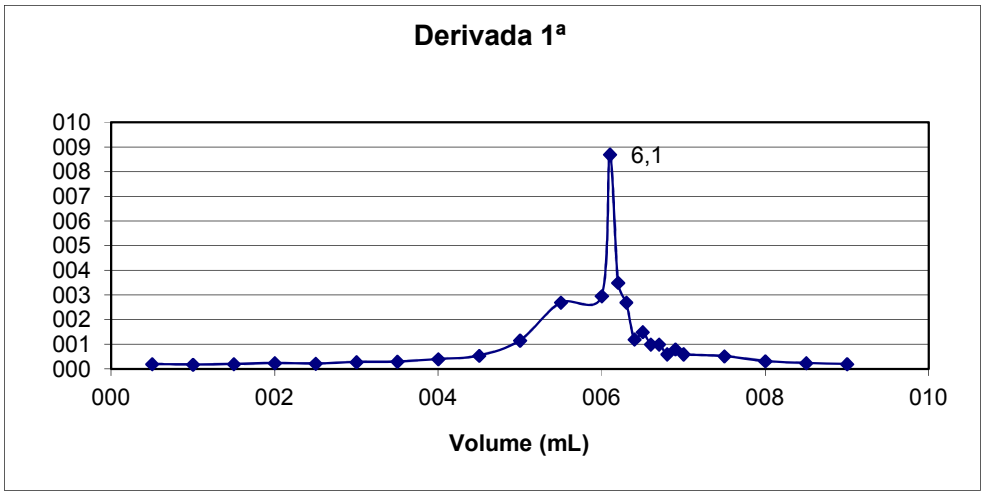


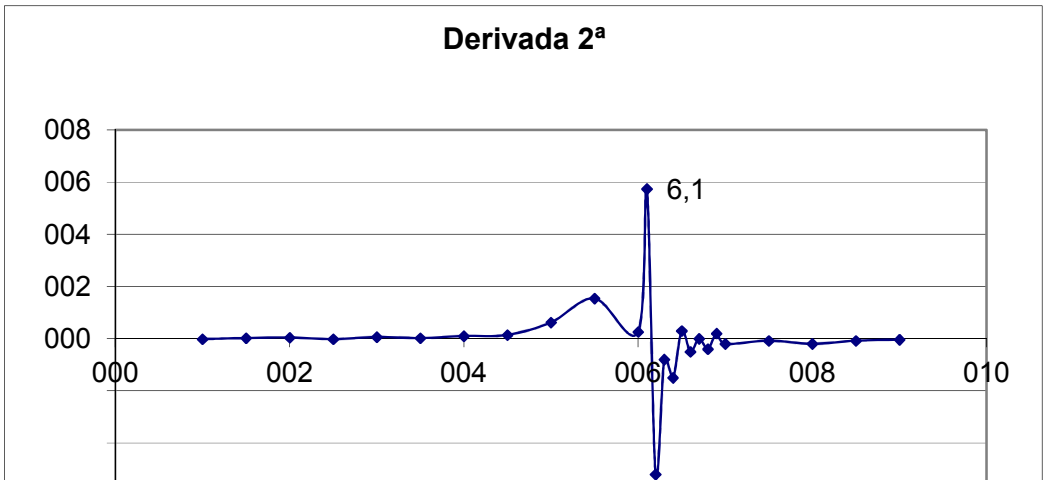




2ª Titulação







2- Determinar o volume de equivalência da titulação:

Primeiramente, faz-se necessário explicitar que a primeira titulação tem como objetivo a visualização de onde encontra-se o ponto de equivalência e que a mesma deveria prosseguir até o volume de 20,00mL. Entretanto, durante a titulação, observou-se um grande salto de pH entre os volumes 5,00mL e 7,00mL, prosseguiu-se com a titulação até o volume de 9,00mL verificando-se, novamente pequenas variações de pH. Estando ciente das características do AAS, que é um ácido orgânico monocarboxílico, preferiu-se por encerrar a titulação neste volume sabendo-se que prosseguir com a mesma até 20,00mL seria um gasto desnecessário de reagente. Ao plotar-se os gráficos, percebe-se com o primeiro que o ponto de equivalência está na faixa especulada anteriormente, mesmo que a sigmóide esteja com sua inflexão um pouco descaracterizada, os gráficos de derivada primeira e derivada segunda ratificam ainda mais que o ponto de equivalência está na faixa esperada, desta vez com um pouco mais de precisão o gráfico da derivada primeira aponta como seu pico mais elevado o volume de 6,50mL. Porém não pode-se afirmar que o ponto de equivalência é neste volume, devido a escassez de pontos que o gráfico possui e também pelo seu aspecto curvilíneo, não característico, por isso realizou-se a segunda titulação, onde entre os volumes 6,00mL e 7,00mL configurou-se a bureta para despejar apenas 0,1000mL no Bécher com titulado.

O primeiro gráfico da segunda titulação, mesmo com mais pontos apresenta uma sigmóide com inflexão também descaracterizada, não sendo possível determinar o ponto de equivalência por este gráfico. Por outro lado, os gráficos de derivada primeira e segunda apresentam ótima resolução, sendo bem determinantes. Não foram levemente curvilíneos como os anteriores, e não apresentaram vários picos, como ocorre em algumas titulações. A partir do gráfico de derivada primeira, já é possível determinar o ponto de equivalência, que como indicado no gráfico é no volume de 6,10mL. Para ter uma precisão ainda maior, o gráfico de derivada segunda é feito, tendo uma reta entre seus 2 maiores picos, cortando o eixo X exatamente no valor de 6,20. Isso indica que, mais precisamente, o valor do ponto de equivalência é no volume de 6,20mL

3- Calcular a massa de ácido acetilsalicílico contido no comprimido:
Como trata-se de um ácido monocarboxílico, a reação com hidróxido de sódio é de 1:1, equacionada abaixo:

$$C_8O_2H_7COOH_{(aq)} + NaOH_{(aq)} \qquad C_8O_2H_7COONa_{(aq)} + H_2O_{(l)}$$

O que permite dizer que o número de mol de NaOH é igual ao número de mol de AAS no ponto de equivalência, e o número de mol de NaOH é calculado conforme abaixo:

$n_{NaOH} = C_{NaOH} \times V_{equivalência}$

$n_{NaOH} = 0{,}09678$ mol/L x $6{,}20 \times 10^{-3}$ L = $6{,}00 \times 10^{-4}$ mol = n_{AAS}

n_{AAS} _____ $m_{AAS\ 2^a\ tit}$ $6{,}00 \times 10^{-4}$ mol ____ 0,1623g

x _____ $\overline{m}$ x _____ 0,1615g $x = 5{,}97 \times 10^{-4}$ mol

$m_{AAS} = 5{,}97 \times 10^{-4}$ mol x 180,11 g/mol = 0,1075g/comprimido $\Rightarrow$ 107,5 mg/comp.

4- Calcular o desvio percentual relativo em relação ao fornecido pelo rótulo

$$\text{Desvio} = \frac{\text{Valor}_{experimental} - \text{Valor}_{teórico}}{\text{Valor}_{teórico}} \times 100$$

$$\text{Desvio} = \frac{107{,}5 - 100}{100} \times 100 = 7{,}50\%$$

5- Calcular o desvio percentual relativo em relação ao método espectrofotométrico:

$$\text{Desvio} = \frac{\text{Valor}_{escpectrofotométrico} - \text{Valor}_{tit.\ potenciométrica}}{\text{Valor}_{tit.\ potenciométrica}} \times 100$$

$$\text{Desvio} = \frac{126{,}8 - 107{,}5}{107{,}5} \times 100 = 17{,}95\%$$

6- Discutir as vantagens e limitações de cada um desses métodos (Espectrofotometria e Titulação Potenciométrica) na dosagem de AAS:

A titulação potenciométrica mostrou-se muito eficaz em todos os aspectos. Foi uma metodologia prática, onde a pouca solubilidade do AAS em água não tornou-se um interferente no processo de amostragem, sendo desnecessária a utilização do álcool isopropílico um bom solvente do AAS, porém com índice de toxicidade elevado e exige metodologias mais cuidadosas de descarte, além da comum neutralização e despejo pela pia. Isso só foi possível, pois na titulação potenciométrica, não importa se o AAS está completamente solubilizado, pois conforme do NaOH vai reagindo com o mesmo o equilíbrio da reação vai sendo deslocado, o sal vai sendo formado e solubilizando-se.

Por outro lado, na espectrofotometria, faz-se necessário que o AAS esteja precisamente solubilizado, onde encontra-se um erro muito comum, e muitas vezes fatal na geração de um resultado confiável, a diluição. O que não ocorre no caso da potenciometria, pois faz-se uma relação direta com a massa, porém um erro muito comum na potenciometria é o fator de resposta do eletrodo, muitas vezes faz-se medidas com o fator de resposta muito baixo, gerando um alto erro nas variações de pH e conseqüentemente na dosagem da substância desejada. A espectrofotometria mostra-se um procedimento mais rebuscado e mais suscetível a erros do que a potenciometria,

porém uma vantagem de ambos é o fato de não fazer-se necessário o uso de reagentes com alto grau de pureza.

No mais, ambos os métodos estão sujeitos a erros aleatórios, que cabe ao técnico que está procedendo-o minimizá-los.

5- Discussão dos Resultados

A partir do valor de pH obtido em volume 0,00mL de titulante, é possível constatar que o eletrodo está com um bom fator de resposta, pois o ácido acetilsalicílico, um ácido orgânico fraco com pKa= 3,48, tem pH em torno do valor apresentado. A variação de pH até o entorno do salto também é condizente com o descrito na literatura, ocorrem pequenas variações devido a formação de um tampão de salicilato de sódio, e posteriormente vai aumentando conforme cresce a concentração de íons hidroxila no meio.

Os gráficos gerados a partir das medidas de pH foram bem precisos, não havendo dificuldade na determinação do ponto de equivalência. A metodologia não apresentou desvios ao apresentado na literatura, sendo bem aproveitável e possuindo uma confiabilidade considerável.

6- Discutir o Procedimento de Descarte Sugerido no Roteiro

Como usual, o descarte referido no roteiro é como todos os outros de uma titulação de neutralização. Verificação de pH, correção se possível e despejo na pia, no caso do AAS esta metodologia mantêm-se bem aplicável, pois o ácido acetilsalicílico apresenta taxa de biodegradação de 98% e possui um potencial de bioacumulação muito pequeno, é importante ressaltar que o ácido acetilsalicílico apresenta toxicidade aguda em humanos, porém é seu sal sódico que está sendo despejado, é normal que pelo equilíbrio da reação alguma parte do AAS se reconstitua, porém está em concentrações bem abaixo do necessário para intoxicação de algum ser vivo.

7- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

HARRIS, D. C. Análise Química Quantitativa. 5ª ed. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos, 2001

- http://www.cdcc.sc.usp.br/quimica/experimentos/aas.html
  Acessado em 15/05/2009

- http://downloads.labsynth.com.br/fispq/FISPQ%20Acido%20Acetilsalicilico.pdf
  Acessado em 17/05/2009