

Q-AN-17



**UNIVERSIDADE EDUARDO MONDLANE**

**FACULDADE DE CIÊNCIAS**

**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

*TRABALHO DE LICENCIATURA*

**TÍTULO: DEMONSTRAÇÃO DA DETERMINAÇÃO DO PONTO FINAL NUMA  
TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA COM AJUDA DAS FUNÇÕES GRAN**

**AUTOR: EGÍDIO INOCÊNCIO**

MAPUTO, MAIO DE 2002

**UNIVERSIDADE EDUARDO MONDLANE**

**FACULDADE DE CIÊNCIAS**

**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

**TRABALHO DE LICENCIATURA**

*Titulo* : Demonstração da determinação do ponto final numa Titulação

Potenciométrica com ajuda das funções Gran

**Autor** : Egídio Inocêncio

**Supervisor** : Doutor Rui Carlos da Maia

U.E. M. DEPARTAMENTO DE QUÍMICA	
BIBLIOTECA	
R. E.....	19-Til
DATA.....	14.07.06
AQUISIÇÃO.....	FERTA
COTA.....	

Maputo, Maio de 2002



### Dedicatória

Aos meus pais, Sr. Inocêncio Matias e Sra. Anastácia dos Santos Alberto,  
que me abriram o horizonte,

aos meus irmãos, Pe. Eusébio Maria, Inês, Justino César, Genício, Florbela, Lucílio dos  
Santos, Sérgio, Altino e João,

à Dórica dos santos e

à Deolinda da Paz...

Que ao longo da minha vida sempre souberam me acompanhar nos momentos felizes e  
nos momentos difíceis.

### Agradecimentos

É vastíssima a lista de todos os que me ajudaram para que finalizasse este trabalho. Sentir-me-ia culpado se me atrevesse a não lembrar todos eles.

Uma palavra de apreço vai para o meu supervisor, Doutor Rui Carlos da Maia, pelo valioso apoio durante a elaboração do presente trabalho e, sobretudo, os ensinamentos e conselhos que me transmitiu ao longo da minha carreira estudantil.

A todos os docentes e trabalhadores do Departamento de Química, que durante este período me ensinaram a compreender melhor o mundo e a vida; aos colegas de turma, a primeira turma depois da reabertura do curso de Química, pelo ambiente de irmandade que me proporcionaram e pelas relações que estabelecemos.

À Direcção da Empresa Medimoc EE, que proporcionou-me espaço e tempo suficientes para que pudesse acompanhar e compreender as diversas operações do sistema de Medicamentos.

A todos eles, o meu *muito obrigado*.

### Declaração Sob Palavra de Honra

O presente Trabalho de Licenciatura, foi elaborado pelo autor com base nos recursos a que ao longo do texto se faz referência.

O autor

---

Egídio Inocêncio

Maputo, Maio de 2002

**Índice Geral**

Dedicatória	i
Agradecimentos	ii
Declaração sob palavra de honra	iii
Índice Geral	iv
Índice de figuras	vii
Índice de Tabelas	viii
Resumo	ix
<b>1. Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2. Objectivos do trabalho</b>	<b>1</b>
2.1. Importância do conhecimento do teor de AAS na aspirina	2
2.1.1 Identidade	3
2.1.2 Pureza	3
2.1.3 Conteúdo	3
2.1.4 Uniformidade	4
2.1.5 Biodisponibilidade	4
<b>3. Metodologia</b>	<b>5</b>
3.1. Amostragem	5
3.2. Análises Químicas	5
3.3. Discussão e tratamento dos resultados	5
<b>4. Abordagem teórica</b>	
<b>(Potenciometria e titulação potenciométrica)</b>	<b>6</b>
4.1. Potenciometria	6
4.1.1. Equação de Nernst	6

4.1.2. Medição e registo da <i>fem</i>	8
4.1.3. Potenciais de eléctrodo	10
4.1.4. Eléctrodos de referência	12
a) Eléctrodo de Calomel	12
b) Eléctrodo de Prata/ cloreto de Prata	15
4.1.5. Eléctrodos indicadores	16
a) Eléctrodo de <i>H</i> como indicador de $H^+$	16
b) Eléctrodo de vidro	17
c) Eléctrodos de metais nobres	19
d) Outros electródos indicadores	20
e) Eléctrodo de Quinona – Hidroquinona	21
f) Eléctrodo de antimónio	23
4.1.6. Eléctrodos de ião selectivo	23
a) Selectividade	24
b) Potencial da junção líquida	25
4.2. Titulação Potenciométrica	25
4.2.1. A localização de volumes de equivalência nas titulações potenciométricas	27
a) Método das tangents	27
b) Métodos das curvas da 1ª derivada e da 2ª derivada	28
c) Método das funções Gran	29
d) Derivação de uma função Gran para um sistema redox	30
e) Demonstração prática da utilização de uma função Gran numa titulação potenciométrica. O caso de estudo da titulação de sais(ácido – base)	33

<b>5. Parte experimental</b>	<b>36</b>
a) Reagentes	36
b) Material e instrumentos necessaries	36
c) Soluções	36
c1 – Preparação da solução da Aspirina	37
c2 - Preparação da solução 0.1M KOH	37
c3 - Preparação da solução de hidrogenoftalato de Potássio	37
c4 – Padronização da solução de KOH	37
d) Demonstração dos cálculo	40
<b>6.Resultados experimentais</b>	<b>42</b>
6.1. Cálculo do teor de Aas na aspirina	42
6.2. Aplicação do método das funções Gran para o caso da determinação de AAS na aspirina	45
a) Antes do ponto de equivalência	45
b) Após o ponto de equivalência	47
c) Cálculo do volume de equivalência seguindo a função F1	50
d) Cálculo do volume de equivalência seguindo a função F2	53
e) Cálculo do teor de AAS na Aspirina	54
<b>7. Conclusões</b>	<b>55</b>
<b>8. Bibliografia</b>	<b>56</b>

**Índice de Tabelas**

1 – Dados experimentais referentes à padronização de KOH	38
2 – Titulação potenciométrica de 50 ml da solução de Aspirina com KOH	42
3 – Conversão dos valores de pH para potencial	50
4 – Cálculo das funções de proporcionalidade F1	51
5 - Cálculo das funções de proporcionalidade F2	53

**Índice de figuras**

1 – Partes Principais de um potenciómetro	9
2 – Eléctrodo normal de Hidrogénio	11
3 – Eléctrodo de Calomel	13
4 – Eléctrodo de Ag – AgCl	15
5 – Representação da aparelhagem usada na titulação potenciométrica	26
6 – Curva de calibração potenciométrica normal	28
7 – Curva da 1ª derivada	29
8 – Curva da 2ª derivada	29
9 – Linearização Segundo Gran de uma curva de titulação potenciométrica	32
9 a – Curva normal	39
9 b – Curva da 1ª derivada	39
9 c – Curva da 2ª derivada	40
10 a – Curva normal	43
10 b - Curva da 1ª derivada	43
10 c - Curva da 2ª derivada	44
11 – Curva obtida a partir da função F1	52
12 - 11 – Curva obtida a partir da função F2	54

## RESUMO

A Titulação Potenciométrica é um método instrumental que é muito usado na determinação da concentração das várias espécies químicas presentes em reacções de ácido-base, de precipitação, de complexação e de oxidação-redução, usando uma simples aparelhagem composta por um potenciómetro, um eléctrodo indicador, um eléctrodo de referência e ainda uma bureta calibrada, um copo fechado contendo a solução e um sistema de agitação da solução em análise.

As leituras do instrumento podem ser feitas em unidades de pH ou de potencial  $E$  (mV) à medida que a titulação avança.

Detectar o ponto de equivalência (volume de equivalência) é o objectivo principal da titulação. Este ponto é revelado por uma abrupta modificação do potencial numa determinada região do gráfico Potencial, ( $E$ , mV) da solução *versus* o Volume ( $v$ , ml) do titulante.

Existem diferentes técnicas para a localização dos pontos de equivalência na titulações potenciométricas, nomeadamente :

- a) Método normal das tangentes
- b) Método da primeira derivada
- c) Método da segunda derivada
- d) Método das funções Gran.

A aplicação dos primeiros três métodos a), b) e c) está já suficientemente estabelecida na literatura química e não causa muitas dificuldades práticas nem mesmo aos estudantes. O método das funções Gran, pelo contrário, encontra-se muito pouco descrito na literatura.

Neste trabalho, usa-se o caso da determinação do ácido acetilsalicílico em comprimidos comerciais de aspirina, uma aula laboratorial já em vigor no Departamento de Química, para a demonstração da aplicabilidade de cada uma das técnicas descritas acima, com especial ênfase para a aplicação do método das funções Gran.

Este trabalho é de carácter metodológico que visa contribuir para a melhoria da qualidade de ensino na disciplina de Análise Instrumental.

## 1. INTRODUÇÃO

O presente trabalho com o título “ *Demonstração da determinação do ponto final numa titulação potenciométrica com ajuda das funções Gran*” enquadra-se no esforço da melhoria da qualidade de ensino na componente laboratorial da disciplina de Análise Instrumental.

Trata-se da explicação do tratamento matemático aplicável ao caso da determinação da concentração do ácido acetilsalicílico em comprimidos comerciais de aspirina. O procedimento é complementado com outros métodos normalmente aplicados na determinação do volume final numa titulação. Finalmente tecem-se comparações de carácter qualitativo.

O ácido acetilsalicílico é o componente principal do analgésico designado por Aspirina. O seu teor pode ser determinado por métodos instrumentais de análise que se baseiam na reacção ácido-base, nomeadamente a potencimetria, a condutimetria assim como pelo emprego de métodos colorimétricos [1].

## 2. OBJECTIVO DO TRABALHO

Este trabalho teve os objectivos seguintes :

- a) Demonstrar a metodologia de cálculo no que diz respeito à aplicação das funções Gran na determinação de volumes de equivalência de uma titulação potenciométrica.
- b) Determinar o teor do ácido acetilsalicílico nos comprimidos comerciais de Aspirina por titulação potenciométrica;

## 2.1 Importância do conhecimento do teor de ácido acetilsalicílico na aspirina

Em 1986, realizou-se o “Estudo da Cinética de degradação de alguns medicamentos” [2], onde se recomendava a melhoria das condições de guarda de medicamentos nos armazéns e farmácias, sugerindo-se condições de climatização adequadas, nomeadamente a manutenção de temperaturas inferiores a 20° C e a adopção das normas internacionais de conservação de medicamentos.

Muitos medicamentos, em condições não apropriadas, degradam-se facilmente ou tornam-se tóxicos. A toxicidade [3] é uma medida de incompatibilidade existente entre a substância e o organismo vivo. A estabilidade dos medicamentos é uma questão deveras complexa, em que intervêm numerosos factores que podem ser definidos numa primeira aproximação por dois parâmetros : a quantidade e o tempo. As acções nefastas da temperatura e da humidade sobre os medicamentos podem provocar principalmente a modificação do estado físico, intervir na velocidade de degradação e permitir o desenvolvimento acelerado de micróbios e fungos em preparações não estéreis. A temperatura é um factor de degradação e o estudo teórico da sua influência permite precisar a duração de uma boa conservação dos produtos.

A aspirina assume-se de grande importância no dia a dia das pessoas, é um medicamento amplamente difundido no mundo e está no grupo de medicamentos destinados a atender problemas de saúde com alta probabilidade de afectar qualquer indivíduo no curso de sua vida.

As técnicas para a identificação e determinação do ácido acetilsalicílico na aspirina contribuem grandemente para a análise da qualidade da aspirina.

No controlo de qualidade, as características mais importantes que devem ser levadas em consideração no estudo de um fármaco, são a sua identidade, a sua pureza, o seu conteúdo, a sua uniformidade e a sua biodisponibilidade.

### 2.1.1 – Identidade

O ingrediente activo correcto deve estar presente no produto. Em geral, esta característica é a mais fácil de garantir, pois, um fabricante não pode ter um controlo de qualidade tão deficiente que um ingrediente activo não possa estar presente e não ser detectado. Um temor comum é quando os comprimidos mudam a sua aparência, são degradados e se convertem em produtos tóxicos.

### 2.1.2 – Pureza

A maior parte dos medicamentos são manufacturados com uma variedade de ingredientes que são incluídos para dar volume, consistência, cor, etc. O ponto importante é que os medicamentos não tenham contaminantes potenciais, quantidades significativas de outros medicamentos (que algumas vezes são encontrados quando os estabelecimentos de manufactura não podem ser mantidos limpos), bactérias e outros microorganismos que possam infectar o paciente. A contaminação de medicamentos por meio de microorganismos - normalmente bactérias ou fungos - sucede ocasionalmente e as consequências podem ser bastante severas particularmente nos casos de medicamentos injectáveis.

### 2.1.3 – Conteúdo

O medicamento deve ter quantidade suficiente do ingrediente activo. A maioria das farmacopeias especificam limites de conteúdo que vão de 95% a 110% da quantidade indicada no rótulo em vez de indicar a quantidade exacta, pois isto permite uma margem de segurança para ocasionais percas do conteúdo [4].

#### **2.1.4 – Uniformidade**

A consistência, cor, forma e tamanho dos comprimidos, cápsulas, cremes e líquidos não devem variar de uma dose para outra.

Os problemas na uniformidade não influem com frequência na eficácia ou segurança de um medicamento, mas exercem uma influência sobre a sua aceitação por parte dos médicos, farmacêuticos e pacientes.

Deve-se tomar em conta que a falta de uniformidade pode sugerir problemas com a identidade, pureza ou determinação do conteúdo.

#### **2.1.5 – Biodisponibilidade**

Ocasionalmente, um medicamento pode ter uma aparência normal e passar todas as provas analíticas, mas, quando for administrado ao paciente não é absorvido adequadamente na corrente sanguínea, deixando produzir por conseguinte, o efeito terapêutico desejado. A biodisponibilidade é a taxa e o grau de absorção de um medicamento a partir de uma forma de dosificação. Por outras palavras é a velocidade e totalidade com que um medicamento administrado numa forma específica entra na corrente sanguínea.

A melhor prova de laboratório para comprovar a biodisponibilidade é a prova de dissolução.

### 3. METODOLOGIA

A actividade consistiu na amostragem, análises químicas, discussão e tratamento dos resultados.

#### 3.1 – Amostragem

As amostras de comprimidos de aspirina foram colhidas na cidade de Maputo, na farmácia do Hospital Central do Maputo. Foram recolhidos frascos de 500 comprimidos e guardados no laboratório de química analítica, a uma temperatura constante e sob ventilação apropriada. Para a análise propriamente dita tomavam-se 20 comprimidos e procedia-se à enquarteração [5 ] até restarem 2 comprimidos que posteriormente foram submetidos à análise.

#### 3.2 - Análises Químicas

As determinações do *ácido acetilsalicílico* foram realizadas com base no método da titulação potenciométrica, tendo-se usado uma solução aferida de KOH como titulante. A avaliação dos pontos finais foi feita usando tanto os métodos das tangentes, da 1ª e 2ª derivadas assim como o método das funções Gran.

#### 3.3 - Discussão e tratamento dos resultados

Foram tecidas conclusões qualitativas, com base na verificação dos resultados obtidos por cada uma das técnicas aplicadas.

## 4. ABORDAGEM TEÓRICA (POTENCIOMETRIA E TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA)

### 4.1 Potenciometria

A potenciometria fundamenta-se na medição do potencial do eléctrodo submerso na solução que contém a substância a investigar. A diferença de potencial na interface eléctrodo-solução, pode-se expressar da seguinte forma e segundo a convenção europeia[6]

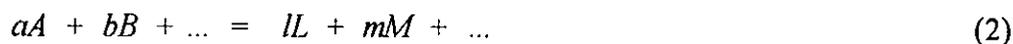
$$\Delta E = E_{\text{eléctrodo}} - E_{\text{solução}} \quad (1)$$

A dependência quantitativa entre a magnitude dos potenciais de eléctrodo em função da concentração (actividade iónica), é dada pela equação de Nernst.

#### 4.1.1 Equação de Nernst

Quando numa célula electroquímica as substâncias que tomam parte na reacção reversível estão no seu estado padrão (actividade unitária), a força electromotriz corresponde ao valor padrão ( $E^0$ ) obtido na célula. Se a reacção considerada anteriormente ocorre com um intercâmbio de  $n$  Faradays, então a energia livre padrão ( $\Delta G^0$ ) varia e será igual a  $-n F E^0$ .

Seja dada a seguinte equação química :



$$\text{a equação} - \Delta G^0 = n F E_0 = RT \ln K_{eq} \quad (3)$$

dada para a pilha padrão, tomará a seguinte forma :

$$-\Delta G = RT \ln K_{eq} - RT \ln \frac{a_L^l \cdot a_M^m \dots}{a_A^a \cdot a_B^b \dots} \quad (4)$$

donde :

$$nFE = nFE^0 - RT \ln \frac{a_L^l \cdot a_M^m}{a_A^a \cdot a_B^b} \quad (5)$$

ou seja,

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln K_{eq} \quad (6)$$

que é a equação geral para a força electromotriz (f.e.m), de qualquer pilha electroquímica reversível. Esta equação pode também ser apresentada de forma mais simples segundo:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{red}}{a_{oxid}} \quad (7)$$

onde  $R$  é a constante de gases,  $T$  é a temperatura em Kelvin,  $n$  o número de electrões envolvidos na reacção (  $n = 2$  neste caso),  $F$  a constante de Faraday,  $a_{red}$  e  $a_{oxid}$  representam a actividade das substâncias nas formas reduzida e oxidada, respectivamente.

Empregar-se-ão formas mais práticas atendendo ao estabelecimento de certas condições de trabalho e a substituição dos valores constantes; assim, teremos, que a actividade das espécies electroactivas ( $a$ ) pode ser substituída por  $f \times C$ , onde o  $f$  é o factor de actividade e  $C$  a concentração molar das espécies electroactivas.

Tomando em conta que as concentrações na ordem de  $10^{-3}$  molares, as interacções iónicas são bastante desprezíveis, o valor de  $f$  tende para unidade (1). Assim, introduzindo o factor 2.303 para a conversão dos logaritmos e realizando as restantes substituições teremos que :

$$E = E^0 - \frac{2.303 \cdot 8,314 \cdot 298}{n \cdot 96,485} \cdot \log \frac{[red]}{[oxid]} \quad (8)$$

Onde  $[red]$  e  $[oxid]$  são as concentrações molares das substâncias reduzida e oxidada, respectivamente.

Finalmente teremos que :

$$E = E^0 - \frac{0.059}{n} \cdot \log \frac{[red]}{[oxid]} \quad (9)$$

que é a equação de Nernst, a equação fundamental da potenciometria . Esta equação pode ainda ser transformada numa outra matematicamente correspondente e mais de acordo com a convenção IUPAC, a saber:

$$E = E^0 + \frac{0.059}{n} \cdot \log \frac{[oxid]}{[red]} \quad (10)$$

#### 4.1.2 - Medição e registo da f.e.m.

Para realizar a medida da f.e.m. utiliza-se o método directo e o potenciométrico, ambos experimentais. O esquema da fig. 1 mostra as partes principais de um potenciómetro onde



F é uma fonte de corrente directa (bateria de trabalho que proporciona uma f.e.m. constante e maior do que a que se deve medir). AB é um fio uniforme de alta resistência, G é um galvanómetro, R é a resistência [6,7].

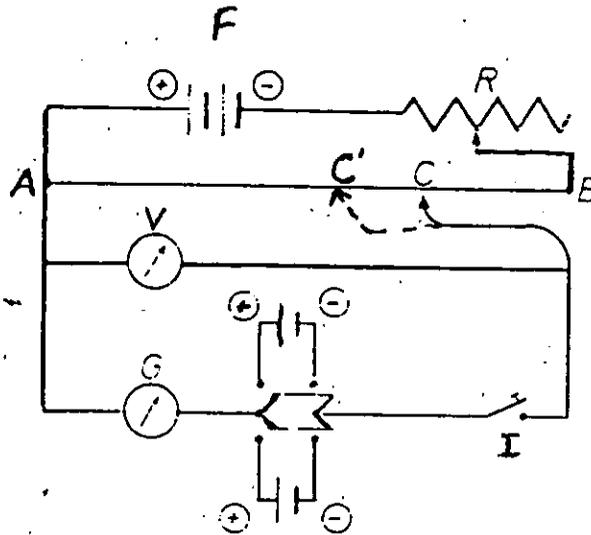


Fig.1. Partes principais de um potenciómetro

Liga-se a célula a medir ao sistema com os pólos na mesma direcção que a fonte F. O pólo negativo da célula a medir é conectado ao galvanómetro G e ao contacto móvel C, até que não passe corrente pelo galvanómetro. A queda de potencial entre AC será nestes momentos compensada pela f.e.m. da célula em estudo. Através de um interruptor bipolar de dupla direcção, liga-se a célula padrão de f.e.m. exactamente conhecida e volta-se a ajustar a posição C a C' para a qual se cumprirá que não passe a corrente pelo galvanómetro G. A queda de potencial entre a ligação AC e AC' será igual à f.e.m. da célula padrão e como o fio AB é uniforme deve cumprir-se que :

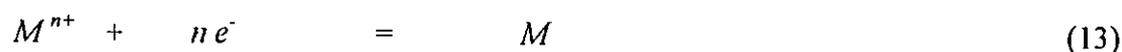
$$\frac{fem_{\text{célula da medição}}}{fem_{\text{célula padrão}}} = \frac{AC}{AC'} \quad (11)$$

Pelo que, 
$$fem_{\text{célula de medição}} = \frac{AC}{AC'} \cdot fem_{\text{célula padrão}} \quad (12)$$

Conhecida a  $fem_{\text{célula padrão}}$  e podendo-se medir as grandezas  $AC$  e  $AC'$  por meio da resistência variável  $R$  pode-se obter as leituras da voltagem em milivolts para a célula em medição.

#### 4.1.3. Potenciais de eléctrodo

Ao submergir uma placa de um metal em um líquido, os iões procedentes do metal passam à solução segundo :



Isto traz como consequência, que a placa metálica adquirirá uma carga negativa fazendo com que ao líquido próximo à superfície do metal se concentre com iões  $M^{n+}$  deste. Cria-se então uma dupla camada eléctrica na interface metal-líquido.

Um fenómeno similar é observado quando a placa do metal se submerge em uma solução de um sal que contenha os iões  $M^{n+}$ ; só que neste caso, o aumento da concentração dos iões  $M^{n+}$  procedentes do sal diminui a passagem dos iões metálicos da placa para a solução.

Em ambos os casos cria-se um equilíbrio e uma pequena diferença de potencial entre o metal e a solução. Este é o chamado potencial de eléctrodo o qual não depende tão sómente da actividade do metal, como também da concentração iónica do metal na solução. A medição prática destes potenciais realiza-se através de um sistema de referência.

Para desempenhar esta função de referência tem sido universalmente aceite o eléctrodo normal de hidrogénio, sugerido por Nernst [7,8]. Este eléctrodo esquematicamente

indicado na figura 2, é constituído por um fio de platina que está coberto com um depósito esponjoso de platina finamente dividida (Platina platinada) para aumentar assim a superfície em contacto com o electrólito.

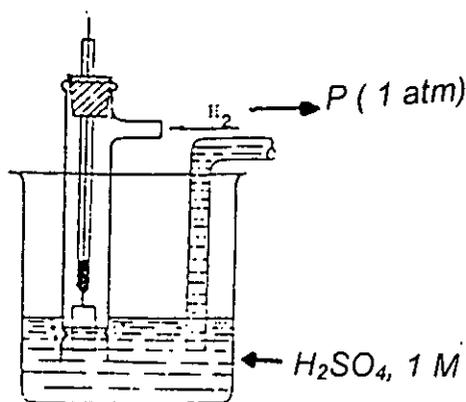


Fig. 2. Electrodo normal de Hidrogénio

O fio de platina é soldado ao tubo submerso numa solução de ácido clorídrico e faz-se borbulhar hidrogénio sobre a platina a uma pressão de uma atmosfera. À saída dos orifícios laterais, estabelece-se uma fugacidade igual à unidade.

Por causa da formação periódica de bolhas, o nível do líquido no interior do tubo varia e uma fracção do fio está alternativamente em contacto com a solução e com o hidrogénio. O extremo do fio está continuamente submerso na solução para evitar a interrupção do circuito eléctrico.

Como os iões hidrogénio ( $H^+$ ) e o hidrogénio molecular ( $H_2$ ) estão presentes na interface electrodo-solução, a reacção :



pode produzir-se em qualquer direcção.

Por convenção, considera-se a contribuição do eléctrodo normal de hidrogénio para o potencial do sistema como sendo nula, a todas as temperaturas. O eléctrodo normal de hidrogénio tem sido considerado como eléctrodo de referência porque as suas características podem reproduzir-se facilmente. Entretanto é praticamente impossível de o usar na rotina analítica devido à complexidade da sua construção.

#### 4.1.4 Eléctrodos de referência

Um eléctrodo de referência é aquele que mantém um potencial fixo, o qual implica que não varie a sua composição nem permita a passagem de correntes através do eléctrodo.

Na prática, são usados eléctrodos secundários que comercialmente são adquiridos em formas muito diversas, como por exemplo o eléctrodo de calomelanos e o eléctrodo de prata/cloreto de prata.

##### a) Eléctrodo de calomelanos

Este eléctrodo, de ampla utilização como referência, consiste num condutor metálico posto em contacto com um sistema formado por mercúrio metálico, uma mistura de mercúrio e cloreto de mercúrio (I) e uma solução de cloreto de potássio de concentração conhecida (normalmente saturada). A sua representação é a seguinte sendo o esquema respectivo indicado na figura 3.:



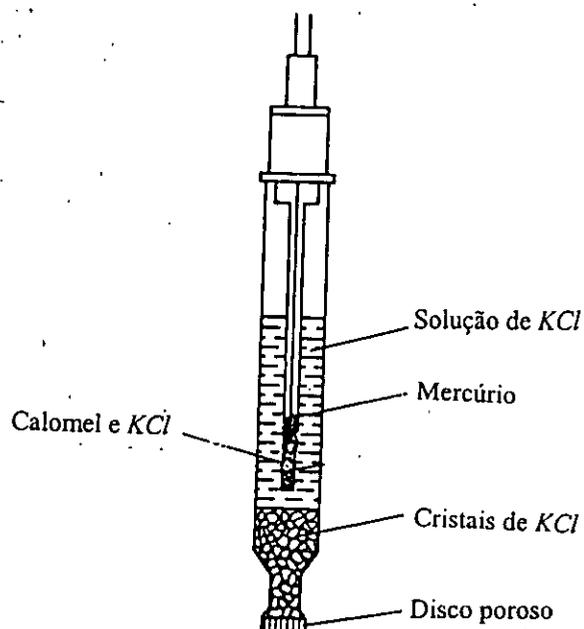


Fig. 3. Eléctrodo de calomelanos

A semi-equação que rege o potencial da semi célula é a seguinte :



O seu potencial está em dependência exclusiva da concentração de iões cloreto, já que tanto o Hg como o  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  estão no estado padrão.

Aplicando a equação de Nernst, para esse eléctrodo teremos :

$$E = E^0 - \frac{0.059}{2} \log \frac{[\text{Hg}]^2 [\text{Cl}^-]^2}{\text{Hg}_2\text{Cl}_2} \quad (16)$$

Ou seja:

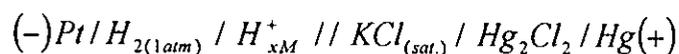
$$E = E^0 - 0.059 \log [Cl^-] \quad (17)$$

Se empregarmos um eléctrodo de calomel saturado, a expressão toma a seguinte forma :

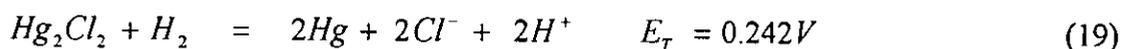
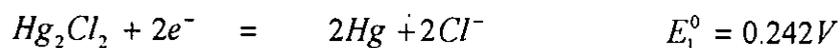
$$E = E^0 - 0.059 \log [Cl^-] \quad (18)$$

O potencial criado em qualquer célula inclui o potencial do eléctrodo de referência. As variações da f.e.m. devem-se às variações da composição da solução em análise.

Para medirmos o potencial do eléctrodo de calomelanos em referência ao do eléctrodo de hidrogénio teremos o esquema:



onde o sinal positivo indica o eléctrodo com maior potencial. As reacções a considerar são as seguintes:



**b) Eléctrodo de Prata – Cloreto de Prata ( $Ag - AgCl$ )**

Este eléctrodo, segundo a figura 4, consiste em um fio de  $Ag$  recoberto com  $AgCl$ , que é representado mediante :

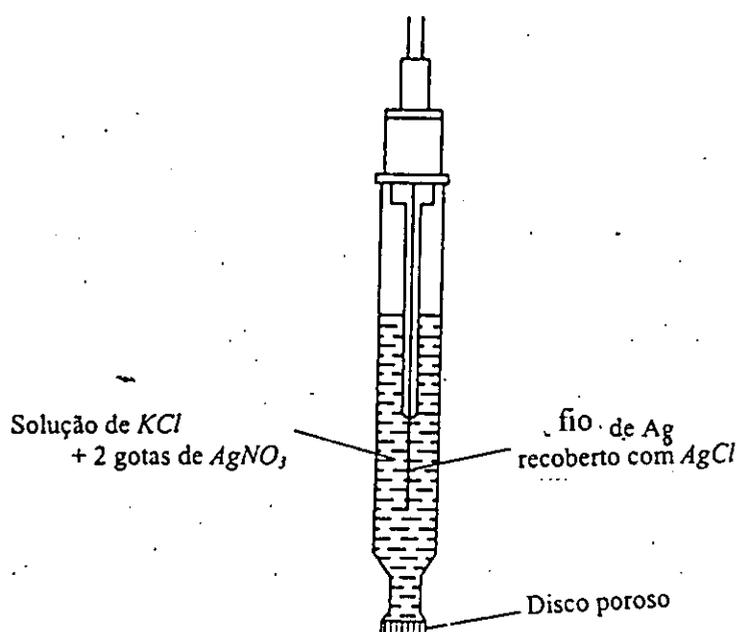


Fig. 4. Eléctrodo de  $Ag - AgCl$

As concentrações de  $Cl^-$  e de  $Ag^+$  são dependentes da solubilidade do  $AgCl$ . A semi equação química que rege o potencial de sua semi célula é a seguinte :



O potencial da célula será dado pela expressão seguinte :

$$E = E^{\circ} - \frac{0.059}{n} \log \frac{[Ag][Cl^{-}]}{[AgCl]} \quad (22)$$

Após a eliminação das concentrações no estado padrão teremos,

$$E = E^{\circ} - 0.059 \log [Cl^{-}] \quad (23)$$

Usando de igual modo o eléctrodo de hidrogénio como referência poderemos ter o potencial do sistema (+)  $Ag / AgCl_{(s)} / KCl // H^{+}_{(x, M)} H_{2(l \text{ atm})} / (Pt)$  (-) a 25° C como correspondente a 0.2222 V :

$$E = 0.2222 - 0.059 \log [Cl^{-}] \quad (24)$$

#### 4.1.5 - Eléctrodos indicadores

##### a) Eléctrodo de hidrogénio como indicador de $H^{+}$

O eléctrodo de hidrogénio referenciado anteriormente pode em princípio ser também usado como indicador de iões  $H^{+}$ . Tal não é feito na prática devido aos inconvenientes na sua fabricação, tamanho e outros factores que dificultam a rotina analítica. O potencial do eléctrodo normal de hidrogénio é uma função linear do  $pH$ , característica que facilita a sua utilização nas funções de indicador de  $H^{+}$ .

O hidrogénio e o seu respectivo ião estão em equilíbrio conforme a equação química seguinte :



Aplicando a equação de Nernst teremos :

$$E = E^0 - \frac{0.059}{n} \log \frac{P_{H_2}}{[H^+]^2} \Leftrightarrow E = 0.00V - \left( \frac{0.059}{2} \log P_{H_2} - \frac{0.059}{2} 2 \log [H^+] \right) \quad (26)$$

onde  $P_{H_2}$  é a expressão da pressão parcial do  $H_2$ , a qual tem um valor de 1 atmosfera neste eléctrodo. Então, o potencial do eléctrodo será dado por :

$$E = -0.059 pH \quad (27)$$

#### b) Eléctrodo de vidro

A aplicação do eléctrodo de vidro representa um dos mais importantes avanços dos últimos anos no trabalho prático da medição de concentrações de iões de hidrogénio em soluções [8].

O potencial que é criado na interface vidro-solução depende do  $pH$  da solução e pode ser expresso a partir da seguinte equação:

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} \quad (28)$$

O potencial padrão ( $E^0$ ) é influenciado pelo tipo de vidro que se utiliza. Este eléctrodo é constituído por uma membrana em forma de bolbo contendo uma solução reguladora, de  $pH$  conhecido, em contacto com um eléctrodo de referência interno, através de um fio.

O eléctrodo de vidro pode ser representado da seguinte forma :



O eléctrodo de vidro não é afectado pelos gases dissolvidos , agentes oxidantes ou redutores, matéria orgânica, etc..

Pode ser de tamanho pequeno e combinado com eléctrodos de referência também pequenos, é usado em medições de substâncias biológicas. Tem-se preparado vidros especiais para fabricar eléctrodos que podem ser usados em forma contínua em soluções de elevada alcalinidade (pH 13 ou 14) e altas temperaturas.

Quando se emprega um eléctrodo de vidro juntamente com um de calomelanos como referência num sistema onde se pretenda a medição do *pH*, temos a célula :



- Célula de referência :  
com calomelano externo

Célula indicadora : eléctrodo de vidro  
Com referência interna( calomel)

pode-se considerar como duas células distintas ligadas em série através da membrana de vidro, de forma que os electrões fluam de uma célula para a outra assim como os iões de hidrogénio emigram através da membrana de vidro devido à diferença de concentração.

A voltagem total da célula é a soma das voltagens das semi células em separado, pois estão em série. Assim teremos :

$$E_{total} = E_{indic.} + E_{refer.}$$

$$E_{indic.} = 0.242 + 0.059 pH_{(interno)} = 0.242 + 0.059(7) = 0.655$$

$$E_{refer.} = -(0.242 + 0.059 pH)$$

---


$$E_{total} = 0.655 - 0.242 - 0.059 pH = 0.413 - 0.059 pH \quad (30)$$

Isto tomando em conta que o valor de pH na solução interna do eléctrodo de vidro é 7.

Note-se que  $E_{indic.}$  e  $E_{refer.}$  têm sinais contrários pelo facto de terem direcções opostas às reacções que lhes correspondem. Considera-se que o eléctrodo de vidro inclui a solução externa, pois o eléctrodo cria um único potencial quando a concentração do ião hidrogénio em ambos lados da membrana é diferente.

A equação obtida indica que a voltagem da célula é nula quando o  $pH = 7$ .

### c) Eléctrodos de metais nobres

Nas determinações que envolvem reacções de oxidação-redução, os eléctrodos indicadores de Platina e Ouro, têm uma ampla utilização. Estes eléctrodos metálicos captam os electrões que estão em jogo na reacção :



O seu potencial é dado por :

$$E = E^0 - \frac{0.059}{n} \log \frac{[red]}{[Oxid]}$$

De uma forma geral, quando se estudam as semi reacções redox entre um eléctrodo inerte e um eléctrodo de referência o potencial da célula será igual a :

$$E_{célula} = E_{indicador}^0 - E_{referência}^0 - \frac{0.059}{n} \log K_{eq}$$

onde  $n$  é o número de electrões transferidos na reacção da célula e  $K_{eq}$  é a constante de equilíbrio para a reacção. Como os componentes do eléctrodo de referência estão no seu estado normal (padrão), a reacção anterior se reduz a :

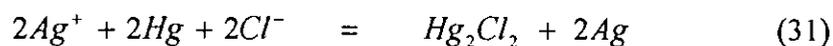
$$E_{célula} = E_{indicador}^0 - E_{referência}^0 - \frac{0.059}{n} \log \frac{[red]}{[oxid]}$$

onde  $n$  é o número de electrões por mol de redutor ou oxidante na semi reacção. Note-se que os eléctrodos de metais nobres se usam para indicar transferências de electrões sempre que não haja um metal condutor para realizar tal operação, ou quando não exista um eléctrodo sensível à espécie que está sendo medida.

#### d) Outros eléctrodos indicadores

Entre os restantes eléctrodos indicadores estão os metais que quando submersos em soluções de seus iões realizam esta função indicadora. Por exemplo o eléctrodo de Prata que é usado para a determinação de  $Ag^+$ , usando o eléctrodo de calomelanos como referência.

A formulação, reacção e relações de potencial são as seguintes :



Para evitar a reacção do  $Cl^-$  do  $KCl$  com o  $Ag^+$ , usa-se uma ponte salina de  $KNO_3$  donde se introduz o eléctrodo de calomel e se estabelece o contacto com a solução.

O potencial deste eléctrodo depende da forma como se prepara o eléctrodo, sendo sua expressão da célula indicadora a seguinte :

$$E_{indic.} = 0.799 + 0.059 \log [Ag^+] \quad (32)$$

e como  $E_{ref.} = 0.242$

então teremos :

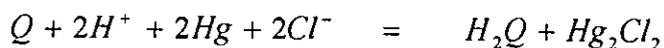
$$E_{célula} = 0.557 + 0.059 \log [Ag^+] \quad (33)$$

expressão anteriormente obtida.

#### e) Eléctrodo de Quinona-hidroquinona

Outro dos eléctrodos utilizados como indicador de  $H^+$  é o eléctrodo de Quinona/hidroquinona, que consiste em um fio de  $Pt$  ou  $Au$  em equilíbrio com uma mistura equimolar de quinona e hidroquinona ( $Q$  e  $H_2Q$ ), adicionada à solução que se

analisa, em presença de um eléctrodo indicador de calomel, obtendo-se o equilíbrio seguinte :



a qual apresenta um potencial da célula igual a 0.458 V. Como a concentração de Q e  $H_2Q$  são iguais e o Hg,  $Hg_2Cl_2$  e Cl<sup>-</sup> estão no seu estado normal, então :

$$E_{célula} = 0.458 - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{[H^+]^2} \quad (34)$$

$$E_{célula} = 0.458 + \frac{0.059}{2} \log [H^+]^2 \quad (35)$$

Por conseguinte :

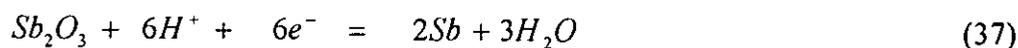
$$E_{célula} = 0.458 - 0.059 pH \quad (36)$$

Quando se usa esta combinação de eléctrodos em determinações de um ácido por uma base, a f.e.m. diminui à medida que aumenta o pH, tornando-se nula a um  $pH = 7.9$ . A um pH maior, o eléctrodo de Quinidrona torna-se negativo em relação ao de calomelanos. Este eléctrodo não é estável a pH maiores que 8 ou 9, pelo que só se pode usar para a determinação de ácidos fortes com uma base e nunca o contrário e a determinação não pode continuar para além do ponto de equivalência.

Além disso, este eléctrodo tem a inconveniência da necessidade de se renovar diariamente a quinidrona e o ácido.

### f) Eléctrodo de antimónio

Outro eléctrodo que pode ser mencionado como eléctrodo indicador é o eléctrodo de antimónio, o qual consiste de uma lâmina de antimónio submersa em uma solução aquosa e recoberta por uma camada de óxido de antimónio e responde à variação do  $pH$  segundo o equilíbrio :



#### 4.1.6 Eléctrodos de ião selectivo

Idealmente, os eléctrodos ião-selectivos [ 9 ]funcionam de tal modo que o potencial do eléctrodo é proporcional ao logaritmo da actividade do ião para o qual o eléctrodo é sensível. Um eléctrodo em bom estado de funcionamento segue equação de Nernst seguinte :

$$E_I = E_I^\circ + (Z/n) \cdot \log aA \quad (38)$$

Onde  $Z$ , o factor de Nernst tem o valor de 59.16 mV a uma temperatura de 25°C.

É impossível de se medir um valor simples do potencial do eléctrodo. Para se poder medir a variação da actividade ( concentração) dos iões em estudo é necessário utilizar um eléctrodo de referência cujo potencial se mantenha constante durante o curso da medição. O potencial medido será então:

$$E = E_I - E_{ref} = E_I^\circ + (Z/n) \cdot \log aA - E_{ref} \quad (39)$$

$$= E_I^\circ - E_{ref} + (Z/n) \cdot \log (fa \cdot [A]) \quad (40)$$

$$= E_I^\circ - E_{ref} + (Z/n) \cdot \log fa \cdot (Z/n) \log [A] \quad (41)$$

$$= E^{\circ} + (Z/n) \cdot \log [A] \quad (42)$$

Sendo  $E_{ref}$  o potencial do eléctrodo de referência e  $fa$  o factor de actividade do ião A e  $[A]$  a concentração molar da substância iónica A. O valor de  $E^{\circ}$  engloba muitos termos que se pressupõe serem constantes durante a medição.

As duas razões principais para a ocorrência de erros na determinação do sinal do potencial são a selectividade e o potencial de junção líquida :

#### a) Selectividade

Um eléctrodo ião-selectivo é na verdade sensível a vários iões para além daquele que queremos determinar. Essa sensibilidade expressa-se com base nos factores de selectividade. Um dos exemplos mais conhecidos é o erro do eléctrodo de vidro ( erro alcalino) derivado à sua sensibilidade ao  $Na^{+}$  e  $K^{+}$ . Se designarmos por  $\alpha_{Na^{+}}$  e  $\alpha_{K^{+}}$  os factores de selectividade, o potencial do eléctrodo de vidro pode ser expresso como :

$$E_{vidro} = E^{\circ}_{vidro} + Z \cdot \log [H^{+}] + \alpha_{Na^{+}} [Na^{+}] + \alpha_{K^{+}} [K^{+}] \quad (43)$$

Quanto menor for o valor de  $\alpha_{Na^{+}}$  e  $\alpha_{K^{+}}$  maior será a selectividade do eléctrodo para  $H^{+}$  em relação a  $Na^{+}$  e  $K^{+}$ . A interferência de  $Na^{+}$  e  $K^{+}$  torna-se ainda mais séria quanto menor for  $[H^{+}]$  ou maior a  $[Na^{+}]$  e  $[K^{+}]$ .

Por via da modificação da composição do vidro pode-se produzir eléctrodos que só são sensíveis a  $Na^{+}$  ou  $K^{+}$  mas devemos ter em conta que tais eléctrodos também serão sensíveis a  $H^{+}$ .

**b) Potencial da junção líquida**

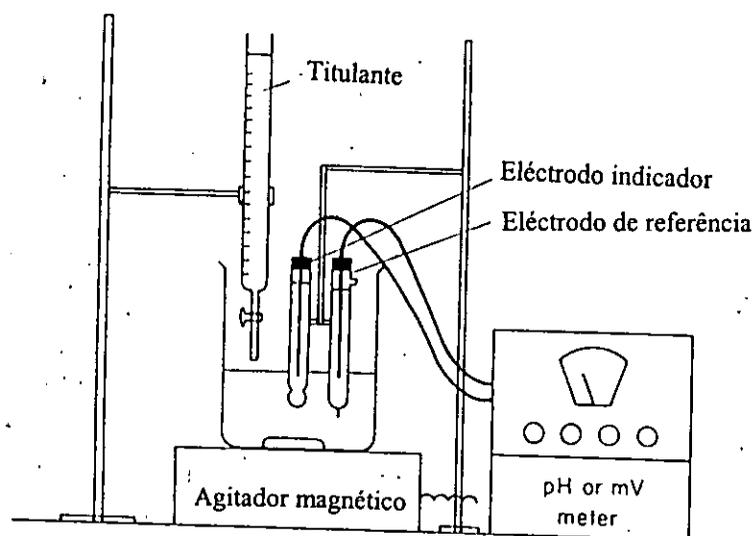
Um eléctrodo de referência inclui muitas vezes uma junção líquida. Na superfície de contacto entre a junção líquida e a solução em estudo, surge uma diferença de composição entre as duas soluções.

Esse potencial da junção líquida é grande principalmente se existe grande diferença na mobilidade dos iões envolvidos em ambas as soluções.

A contribuição do potencial da junção líquida diminui se usarmos uma ponte salina onde tanto o ião positivo como o ião negativo possuam a mesma mobilidade, como por exemplo o *KCl*. Nas determinações de *pH* a contribuição do potencial da junção líquida é mínima entre valores *pH* de 2 a 12.

**4.2 Titulação Potenciométrica**

A titulação potenciométrica [10] emprega uma simples aparelhagem constituída por um eléctrodo de referência (calomel ou prata-cloreto de prata), um eléctrodo indicador (normalmente, eléctrodo de vidro ou de ião-selectivo), um instrumento designado por potenciómetro, uma bureta contendo titulante, um copo com a solução a medir e um agitador mecânico ou magnético segundo indicado na figura 5 que se encontra na página seguinte.



*Fig. 5. Representação da aparelhagem usada na titulação potenciométrica*

A percepção do ponto de equivalência é conseguida, acompanhando-se o curso da titulação pela medida da diferença de potencial eléctrico entre um eléctrodo indicador e um eléctrodo de referência.

Este ponto de equivalência é revelado por uma abrupta modificação do potencial no gráfico das leituras da força electro-motriz (f.e.m.), contra o volume adicionado da solução titulante.

As leituras do instrumento podem ser também feitas directamente em valores variáveis do pH, à medida que a titulação avança.

#### 4.2.1 A localização de volumes de equivalência nas titulações potenciométricas

Considera-se ponto final de uma titulação, o momento em que se completa a reacção entre as soluções titulada e titulante ie. quando o número de moles da solução titulada é completamente equivalente ao número de moles da solução titulante.

Em geral, o ponto final de uma titulação pode ser fixado com maior facilidade pelo exame de curva de titulação, inclusive das curvas derivadas, ou pelo exame do gráfico de Gran[11]. A menos que a curva tenha sido plotada automaticamente, a exactidão dos resultados dependerá da habilidade com que a curva de titulação tiver sido desenhada, e dos pelos pontos plotados no gráfico, a partir das observações experimentais.

##### a) Método das tangentes

O ponto de equivalência nas titulações potenciométricas é geralmente determinado a partir do esboço da curva de E ou pH contra o volume (V) do reagente adicionado. O ponto de equivalência é considerado como sendo o ponto da inflexão da curva, ou seja o máximo do declive. Contudo, este método não é estritamente verdadeiro para algumas combinações de iões e para titulações de oxidação-redução devido à irreversibilidade dos sistemas.

A figura 6 indica uma curva potenciométrica onde o ponto de equivalência é determinado pelo método das tangentes, isto é passando linhas tangentes à linha de base e à linha superior do sigmóide resultante da união dos pontos experimentais da curva E vs. V(ml), e determinando-se assim o ponto de inflexão da curva, cujo valor quando projectado ao eixo das abcissas vai corresponder ao volume de equivalência.

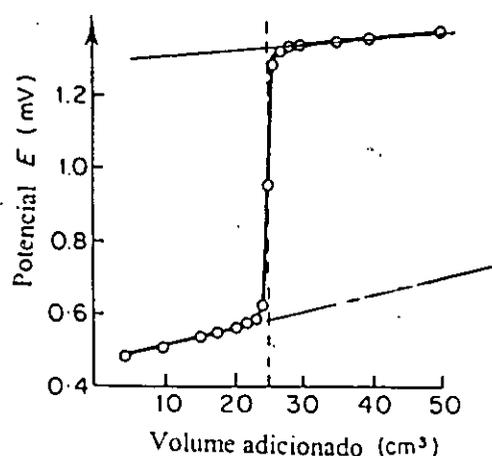


Fig.6. Curva de titulação potenciométrica normal

b) Métodos das curvas da primeira derivada e da segunda derivada .

Nas titulações de ácidos muito fracos, por exemplo, o declive de  $\text{pH} = f(V)$ , no ponto de equivalência tem sido muito pequeno dificultando a determinação exacta do ponto de equivalência com algum grau de confiança. Nestes casos, é possível obter maior confiança usando alguns métodos gráficos ou numéricos sendo os mais comuns destes o resultante da relação de  $\Delta E/\Delta V$  ou de  $\Delta \text{pH}/\Delta V$  em função do volume adicionado.

Nestes métodos, esboça-se a curva da primeira derivada ( $\Delta E/\Delta V$  contra o volume) ou a curva da segunda derivada ( $\Delta^2 E/\Delta V^2$  contra o volume). A curva da primeira derivada tem um máximo no ponto de inflexão da curva de titulação, isto é, no ponto final como indicado na figura 7; A curva da Segunda derivada ( $\Delta^2 E/\Delta V^2$ ) indica um valor nulo (zero) no ponto em que o coeficiente angular da curva de  $\Delta E/\Delta V$  for um máximo como indicado na figura 8.

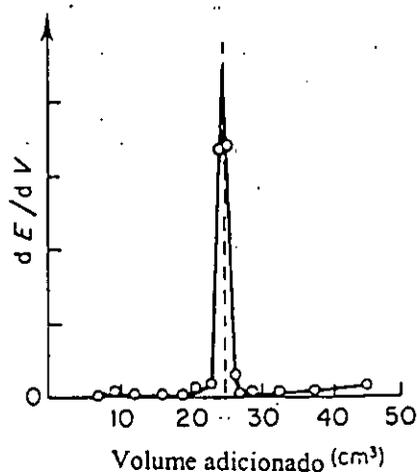


Fig. 7. Curva da primeira derivada

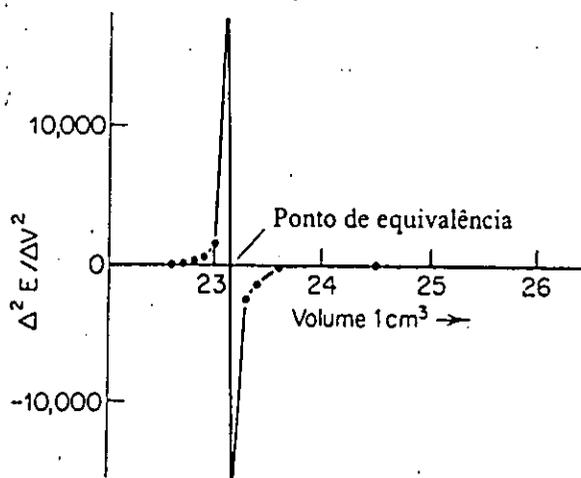


Fig. 8. Curva da segunda derivada

### c) Método das funções Gran

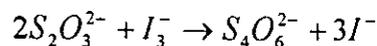
As funções Gran [12,13] visam a linearização da relação entre um determinado parâmetro analítico como por exemplo a absorvância  $A$ , o potencial  $E$ , ou o valor de  $\text{pH}$  e o volume de titulante adicionado no curso de uma titulação. Trata-se de uma manipulação

matemático- química que tem sido muito usada no caso das titulações fotométricas, e potenciométricas para a obtenção de volumes de equivalência, sempre que se pretenda obter alta precisão. A forma de desenvolver a função depende sempre do sistema químico a ser estudado. Trata-se sempre de descrever o curso de uma titulação de tal maneira que o sinal medido varie sempre linearmente com o volume adicionado ao sistema. O volume de equivalência é sempre determinado por extrapolação, prolongando-se a recta unindo os pontos calculados pela função até cruzar com o eixo dos volumes.

Conforme a conveniência pode-se calcular as funções F1 e F2, que se referem às variações da concentração das espécies participantes na reacção antes do ponto de equivalência (F1) ou depois do ponto de equivalência (F2) de uma determinada titulação.

#### d) Derivação de uma função Gran para um sistema redox

Como dito acima o estabelecimento de uma função Gran depende sempre do sistema químico em questão. Consideremos a titulação abaixo que é clássica na volumetria redox, nomeadamente na Iodometria onde se titula o iodo formado de um determinado processo redox com tiosulfato. A reacção é a seguinte:

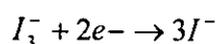


Antes do ponto de equivalência a quantidade de tri-iodeto diminui linearmente com a quantidade de tiosulfato adicionada. Seja ( $v_0$ ) o volume inicial a analisar, ( $v$ ) o volume cumulativamente adicionado de tiosulfato e ( $v_e$ ) o volume de tiosulfato adicionado no ponto de equivalência, e ( $t$ ) a concentração molar da solução de tiosulfato. Em cada ponto da titulação será válida a relação:

$$(v_0 + v)[I_3^-] = 0.5t(v_e - v) \quad (44)$$

O valor 0.5 vem do facto de a relação molar na reacção em causa ser 1 mole de tri-iodeto a reagir com 2 moles de tiosulfato. A equação acima é equivalente à lei geral da volumetria.

O membro do lado esquerdo na equação varia linearmente com o volume adicionado e vai tornar-se nulo no ponto de equivalência quando todo o tri-iodeto for consumido. Se a concentração de tri-iodeto poder ser expressa através de uma quantidade mensurável então a titulação pode ser expressa através de uma função Gran antes do ponto de equivalência. Essa transformação em quantidades mensuráveis pode no caso presente ser feita recorrendo à equação de Nernst para a semi-reacção:



A equação de Nernst será:

$$E = E_0 + a \log\left(\frac{[I_3^-]}{[I^-]^3}\right) = E_0 - 3a \log[I^-] + a \log[I_3^-] \quad (45)$$

Assumindo que  $[I^-]$  é constante podemos englobar seu valor em  $E_0''$  ( recordar que a concentração de  $I^-$  é constante pois nestas titulações se acrescenta sempre KI para aumentar a solubilidade de  $I_2$  por via da reacção  $I_2 + I^- = I_3^-$  ). A equação de Nernst passa então a ser:

$$E = E_0'' + a \log[I_3^-] \quad (46)$$

Daqui pode-se expressar a concentração de  $I_3^-$  em função dos potenciais, isto é,

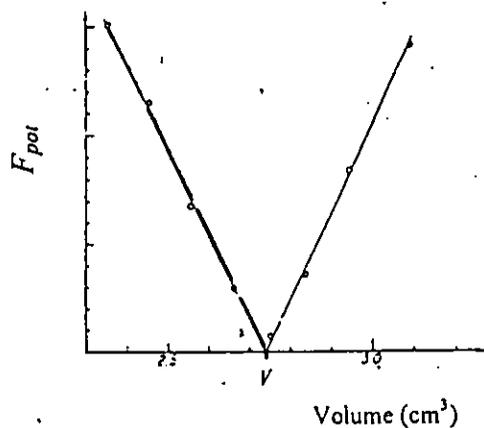
$$[I_3^-] = 10^{(E - E_0'')/a} \quad (47)$$

Substituindo a nova expressão na equação inicial, teremos uma função Gran potenciométrica designada por  $F_{pot}$  e definida como

$$E_{pot} = (v_0 + v)10^{(E-E_0'')/a} \quad (48)$$

Onde o valor de  $E_0''$  pode ser arbitrariamente estipulado e assim se conseguir controlar a escala do gráfico.

Quando a função Gran for igual a zero o volume da solução de tiosulfato corresponde ao volume de equivalência de acordo com a equação (44). Tal é feito graficamente prolongando-se a recta até se cruzar com o eixo dos volumes segundo indicado na figura 9.



Onde  $V$  é o volume de equivalência

Fig. 9 Linearização segundo Gran de uma curva de titulação potenciométrica

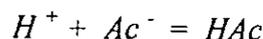
A precisão dos resultados obtidos com este método é normalmente superior às outras formas descritas mais acima para a determinação de pontos finais das titulações.

e) **Demonstração prática da utilização de uma função Gran numa titulação potenciométrica. O caso de estudo da titulação de sais (ácido-base).**

De forma a esclarecer a utilização prática de métodos Gran, vamos usar o exemplo da titulação de *NaAc*, (acetato de sódio) com *HCl*.

A variação do *pH* é seguida com um eléctrodo de vidro. A constante de estabilidade ( $1/Ka$ ) para o equilíbrio  $H^+ + Ac^- = HAc$  é indicada como  $\beta_{HAc}$ .

1) Antes do ponto de equivalência é válida a reacção:



2) Depois do ponto de equivalência existe excesso de  $H^+$ .

Vamos então propôr as funções Gran aplicáveis.

*Antes do ponto de equivalência ( $v < v_e$ ).*

A quantidade de iões acetato diminui linearmente com a quantidade adicionada de  $H^+$ . Seja  $v_0$  o volume de solução titulada,  $v$  o volume adicionado da bureta,  $v_e$  o volume adicionado no ponto de equivalência e  $t$  a concentração do *HCl* na bureta.

Para cada ponto de titulação é válida a relação :

$$(v_0 + v)[Ac^-] = (v_e - v) \cdot t \quad (49)$$

Uma vez que o valor registado pelo potenciómetro é a concentração de  $H^+$ , podemos então expressar a concentração de  $Ac^-$  tomando em conta a definição da constante de estabilidade do ácido acético, e a concentração de  $H^+$  isto é,

$$[Ac^-] = \frac{[HAc]}{[H^+] \beta_{HAc}} \quad (50)$$

Teremos então;

$$(v_0 + v) \frac{[HAc]}{[H^+] \beta_{HAc}} = (ve - v) \cdot t \quad (51)$$

Se a reacção principal for quantitativa em cada ponto da titulação é válido que:

$$[HAc] = \frac{v \cdot t}{v_0 + v} \quad (52)$$

e, substituindo em (50) poderemos ter

$$(v_0 + v) \frac{v \cdot t}{(v_0 + v)[H^+] \beta_{HAc}} = (ve - v) \cdot t \quad (53)$$

Analisando a equação acima podemos concluir que

$$\frac{v}{H} \text{ proporcional } (ve - v) \quad (54)$$

A relação entre  $[H^+]$  e a força electromotriz de uma solução é dada pela equação de Nernst tal que ( $H^+ = 10^{(E-E_0)/z}$ ) e passaremos a ter uma função de proporcionalidade, Gran que poderemos designar por  $F_1$

$$F_1 = \frac{v}{H} \alpha (ve - v) = \frac{v}{10^{(E-E_0)/z}} \alpha (ve - v) = v \cdot 10^{-(E-E_0)/z} \alpha (ve - v) \quad (55)$$

Então, com base nesta equação anterior é possível graficar  $F_1$  em função de  $V$ , bastando para isso conhecer os volumes a adicionar antes do ponto de equivalência e utilizar os valores de potencial  $E$ , indicados no potenciómetro para cada adição de um volume do titulante. O valor de  $E_0$  pode ser estipulado arbitrariamente e muitas vezes é conveniente fazer  $E_0 = \text{zero}$  para facilitar aos cálculos.

*Depois do ponto de equivalência ( $v > ve$ )*

Uma vez que aí temos excesso de  $H^+$  é válida a relação :

$$(v_0 + v) [H^+] = (v - ve) \cdot t \quad (56)$$

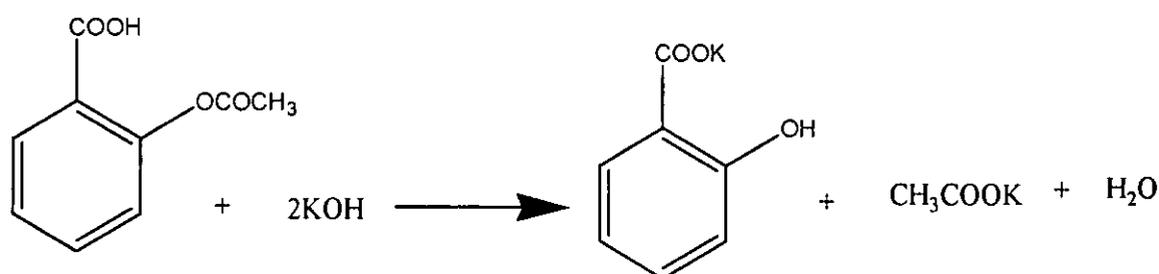
e a função de proporcionalidade Gran pode ser directamente derivada como F2

$$F2 = (v_0 + v) 10^{(E-E_0)/z} \alpha (v - ve) \quad (57)$$

Os valores de  $F_1$  ou  $F_2$  podem então ser calculados normalmente com o uso do programa Excel. A seguir eles são graficados em função do volume de  $HCl$ . Os pontos resultantes do cálculos de  $F_1$  ou  $F_2$  são unidos por uma recta e assim o ponto de equivalência é determinado no cruzamento das rectas com o eixo das abcissas. É suficiente escolher  $F_1$  ou  $F_2$  pois o resultado final é o mesmo.

## 5. PARTE EXPERIMENTAL

Como mencionado anteriormente a aplicação das técnicas de determinação do ponto final seria feita com base na determinação do teor de ácido acetilsalicílico (AAS) em comprimidos comerciais de Aspirina. Tal é feito com base na reacção entre aquele composto e uma solução de concentração conhecida de hidróxido de potássio. A titulação entre AAS e KOH é governada pela seguinte reacção principal/8/ onde se pode ver que uma mole de AAS reage com 2 moles de KOH :



### a) Reagentes

Comprimidos Comerciais de Aspirina, 250 mg como amostras de referência ( referência secundária)

Solução de KOH

Solução de hidrogenoftalato de potássio

Água destilada

Solução tampão de pH = 5 e pH = 9

### b) Material e instrumentos necessários

Copos de Erlenmeyer

Balões volumétricos

Varetas de vidro

Potenciómetro

Estufa

Balança analítica

Pipetas

Buretas

Agitador magnético

**c) Soluções****c-1 - Preparação da solução de Aspirina**

Os comprimidos devem ser ligeiramente secos numa estufa a 100 °C durante uma hora. Pesa-se dois comprimidos de Aspirina, dissolve-se em água destilada, aquecendo ligeiramente. Transfere-se para um balão volumétrico de 500ml e perfaz-se o volume.

Massa de dois comprimidos de Aspirina : 1.1600g.

**c-2 - Preparação da solução de 0.1 M KOH**

Pesou-se 1.1600 gramas de *KOH*, transferiu-se para um balão volumétrico de 250 ml e perfez-se o volume. Esta solução tem a concentração próxima de 0.1 M.

**c-3 - Preparação da solução de hidrogenoftalato de potássio ( $KHC_8H_4O_4$ )**

O hidrogenoftalato de potássio foi previamente seco numa estufa durante 1.5 horas a 120 graus centígrados. Pesou-se 0.7000 gramas de  $KHC_8H_4O_4$ , transferiu-se para um copo e adicionaram-se 75ml de água destilada fervida, tapou-se e agitou-se lentamente até o sólido dissolver-se.

**c-4 - Padronização da solução de KOH**

A padronização potenciométrica da solução de *KOH* foi feita titulando-se a solução de biftalato, tendo resultado os dados indicados na tabela 1, referentes à titulação de 50 ml de biftalato de potássio com hidróxido de potássio. A fig. 9a) e 9b) e 9c) indica a curva normal pH versus volume e as respectivas 1ª. e 2ª. derivadas através das quais se pode rapidamente deduzir que o volume de equivalência corresponde a 29.7 ml.

Tab. 1. Dados experimentais referentes à padronização de KOH

ml, KOH	dV	pH	dpH	dpH/dV	d(dpH/dV)	d <sup>2</sup> pH/dV <sup>2</sup>
12	2.0	4.89				
14	2.0	5	0.11	0.06		
16	2.0	5.1	0.10	0.05	-0.01	-0.0025
18	2.0	5.21	0.11	0.06	0.01	0.0025
20.0	2.0	5.35	0.14	0.07	0.01	0.0075
22.0	2.0	5.50	0.15	0.08	0.01	0.0025
24.0	2.0	5.68	0.18	0.09	0.01	0.0075
26.0	2.0	5.91	0.23	0.12	0.03	0.0125
28.0	2.0	6.08	0.17	0.09	-0.03	-0.015
28.5	0.5	6.33	0.25	0.50	0.42	0.83
28.7	0.2	6.64	0.31	1.55	1.05	5.25
28.9	0.2	6.74	0.10	0.50	-1.05	-5.25
29.1	0.2	6.94	0.20	1.00	0.50	2.5
29.3	0.2	7.15	0.21	1.05	0.05	0.25
29.5	0.2	7.52	0.37	1.85	0.80	4
29.6	0.1	9.20	1.68	16.80	14.95	149.5
29.7	0.1	10.00	0.80	8.00	-8.80	-88
29.8	0.1	10.21	0.21	2.10	-5.90	-59
29.9	0.1	10.49	0.28	2.80	0.70	7
30.0	0.1	10.60	0.11	1.10	-1.70	-17
30.2	0.2	10.88	0.28	1.40	0.30	1.5
30.4	0.2	11.03	0.15	0.75	-0.65	-3.25
30.6	0.2	11.16	0.13	0.65	-0.10	-0.5
30.8	0.2	11.27	0.11	0.55	-0.10	-0.5
31.0	0.2	11.37	0.10	0.50	-0.05	-0.25
31.5	0.5	11.52	0.15	0.30	-0.20	-0.4
32.0	0.5	11.63	0.11	0.22	-0.08	-0.16
32.5	0.5	11.73	0.10	0.20	-0.02	-0.04
33.0	0.5	11.81	0.08	0.16	-0.04	-0.08
33.5	0.5	11.88	0.07	0.14	-0.02	-0.04
34.0	0.5	11.93	0.05	0.10	-0.04	-0.08
34.5	0.5	11.99	0.06	0.12	0.02	0.04
35.0	0.5	12.02	0.03	0.06	-0.06	-0.12

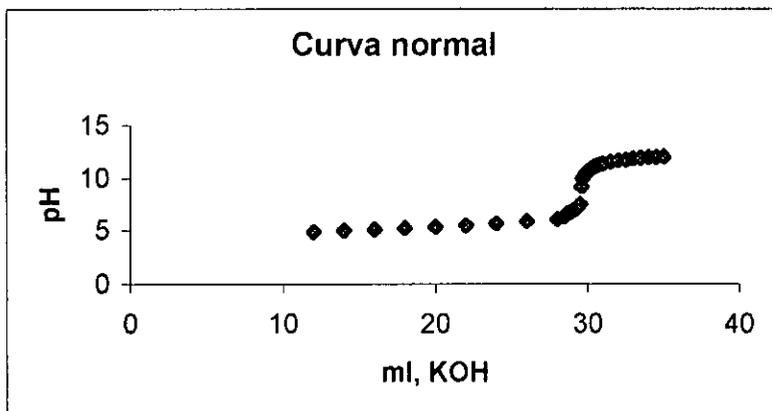


Fig 9 a) curva normal

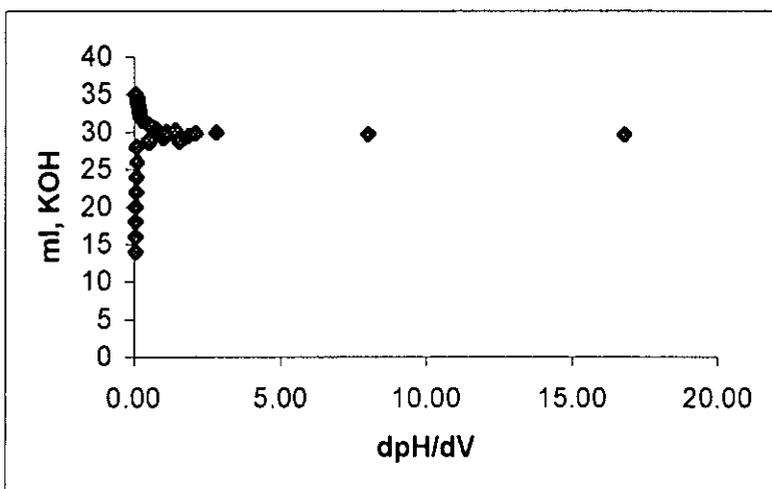


Fig 9 b) Curva da primeira derivada

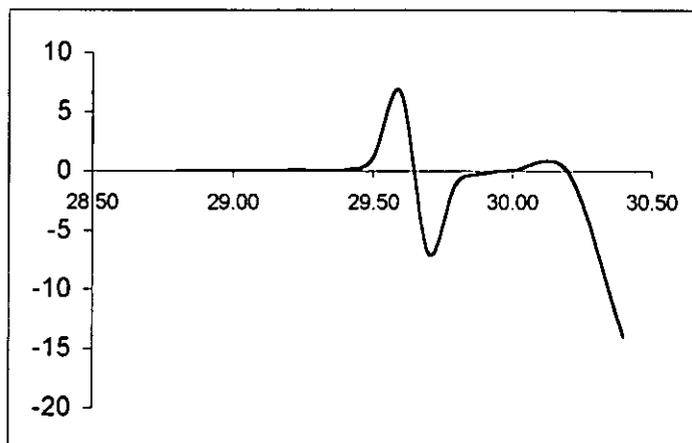


Fig 9 c) Curva da 2ª. derivada

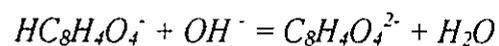
De acordo com dados experimentais temos que no ponto de equivalência, o volume de *KOH* é :

- a) Método normal : 29.6ml
- b) Método da primeira e segunda derivadas : 29.7ml

Para efeitos do cálculo da concentração de *KOH* adoptou-se o valor obtido pelo método da primeira derivada e a concentração de *KOH* obtida corresponde a 0.077 M.

#### d) Demonstração dos cálculos

O  $HC_8H_4O_4$  é um padrão primário, sendo a sua reacção com o *KOH* a seguinte :



A reacção indica que uma mole de hidrogenofalato de potássio reage com uma mol de  $KOH$ . Foram pesados 0.7000 gramas de  $HKC_8H_4O_4$  e foram dissolvidos em 75 ml.

Daí foram retirados 50ml para o copo de Erlenmeyer para a titulação com o  $KOH$ .

Em 50 ml de  $HKC_8H_4O_4$  temos a massa de :

$$m = (0.700 \times 50)/75 = 0.4667 \text{ gramas.}$$

No ponto de equivalência, teremos a seguinte relação :

$$C_{KOH} \times V_{KOH} = \frac{m_{HKC_8H_4O_4}}{M_{HKC_8H_4O_4}} \quad (67)$$

Tomando em consideração o volume obtido pelo método da segunda derivada (29.7 ml), e assumindo a reacção indicada acima como quantitativa, pode-se calcular a concentração do  $KOH$  do seguinte modo :

$$C_{KOH} = 0.4667 / (204.22 \times 0.0297) = 0.077 M$$

Onde 204.22 representa a massa molar de  $HKC_8H_4O_4$ .

## 6 RESULTADOS EXPERIMENTAIS

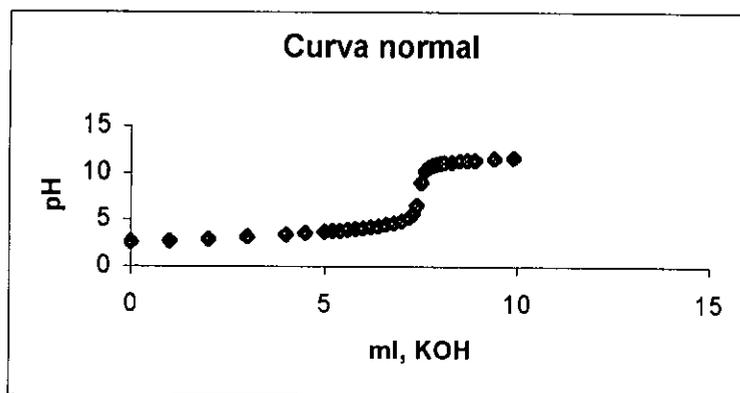
### 6.1 - Cálculo do Teor de AAS na Aspirina

Como indicado anteriormente a estequiometria da reacção é tal que uma mole de ácido acetilsalicílico reage com 2 moles de KOH. A tabela 2 mostra os dados da titulação potenciométrica de 50 ml da solução de Aspirina indicada acima com KOH. Através dos correspondentes gráficos pode-se deduzir o volume no ponto de equivalência.

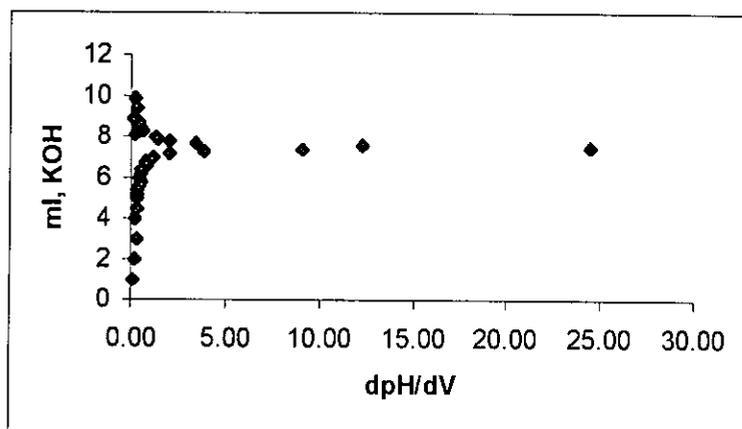
Tab. 2 *Dados da titulação potenciométrica de 50 ml da solução de Aspirina com KOH*

ml, KOH	dV	pH	dpH	dpH/dV	d(dpH/dV)	d <sup>2</sup> pH/dV <sup>2</sup>
0	2.0	2.59				
1	1.0	2.68	0.09	0.09		
2	1.0	2.89	0.21	0.21	0.12	0.12
3	1.0	3.16	0.27	0.27	0.06	0.06
4.0	1.0	3.40	0.24	0.24	-0.03	-0.03
4.5	0.5	3.55	0.15	0.30	0.06	0.12
5.0	0.5	3.69	0.14	0.28	-0.02	-0.04
5.2	0.2	3.76	0.07	0.35	0.07	0.35
5.4	0.2	3.82	0.06	0.30	-0.05	-0.25
5.6	0.2	3.90	0.08	0.40	0.10	0.5
5.8	0.2	4.00	0.10	0.50	0.10	0.5
6.0	0.2	4.08	0.08	0.40	-0.10	-0.5
6.2	0.2	4.19	0.11	0.55	0.15	0.75
6.4	0.2	4.29	0.10	0.50	-0.05	-0.25
6.6	0.2	4.46	0.17	0.85	0.35	1.75
6.8	0.2	4.61	0.15	0.75	-0.10	-0.5
7.0	0.2	4.84	0.23	1.15	0.40	2
7.2	0.2	5.25	0.41	2.05	0.90	4.5
7.3	0.1	5.63	0.38	3.80	1.75	17.5
7.4	0.1	6.54	0.91	9.10	5.30	53
7.5	0.1	8.99	2.45	24.50	15.40	154
7.6	0.1	10.22	1.23	12.30	-12.20	-122
7.7	0.1	10.56	0.34	3.40	-8.90	-89
7.8	0.1	10.76	0.20	2.00	-1.40	-14
7.9	0.1	10.90	0.14	1.40	-0.60	-6
8.0	0.1	11.03	0.13	1.30	-0.10	-1
8.1	0.1	11.05	0.02	0.20	-1.10	-11
8.3	0.2	11.17	0.12	0.60	0.40	2
8.5	0.2	11.25	0.08	0.40	-0.20	-1
8.7	0.2	11.33	0.08	0.40	0.00	0
8.9	0.2	11.36	0.03	0.15	-0.25	-1.25
9.4	0.5	11.53	0.17	0.34	0.19	0.38
9.9	0.5	11.62	0.09	0.18	-0.16	-0.32
10.4	0.5	11.71	0.09	0.18	0.00	7.11E-15

As figuras 10a), 10b) e 10 c) indicam as curvas normais pH versus volume e as respectivas 1<sup>a</sup>. e 2<sup>a</sup>. derivadas



10 a) Curva normal



10 b) Curva da primeira derivada

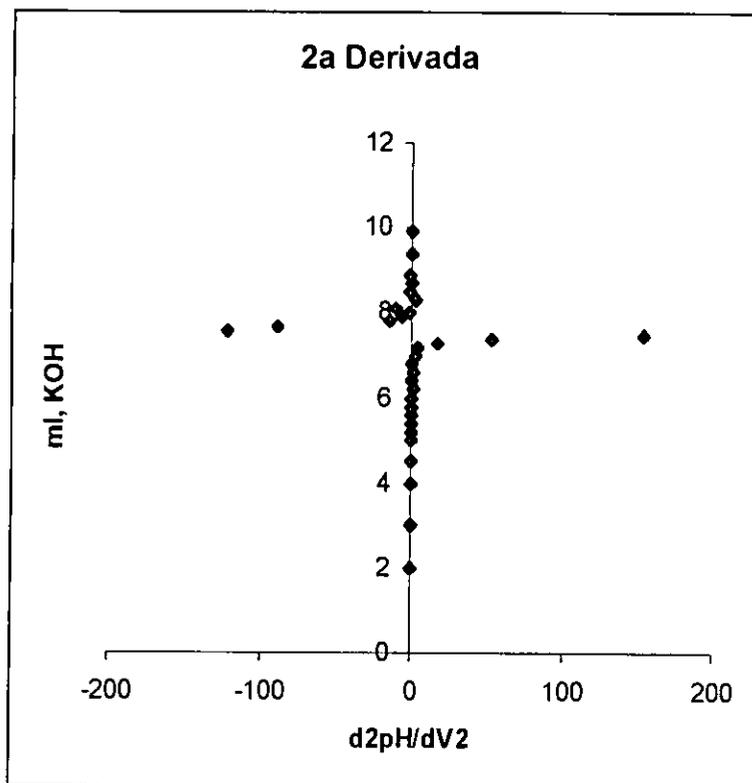


Fig 10 c) Curva da segunda derivada

De acordo com os dados experimentais temos que no ponto de equivalência, o volume de *KOH* é:

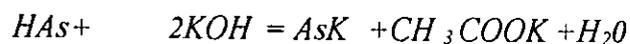
- a) Método normal : 7.5 ml
- b) Método da primeira derivada : 7.5 ml
- c) Método da segunda derivada: 7.6 ml

Como se pode e apesar de em geral se adoptar como norma o volume de equivalência determinado por via do método da 1ª. ou da 2ª. derivadas, para o caso de sistemas complicados, surge sempre a dificuldade de decidir qual dos valores deve ser adoptado.

Para alguns casos é importante uma grande precisão no resultado, como por exemplo quando se utilizam os métodos potenciométricos para a determinação de parâmetros químico-físicos como quando se pretende determinar constantes de ionização. Nesses casos torna-se imperativo a utilização de métodos Gran.

## 6.2 Aplicação do método das funções Gran para o caso da determinação de ácido acetilsalicílico na aspirina

O cálculo das funções Gran será feito de acordo com a reacção principal :



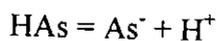
onde *HAs* é o ácido acetilsalicílico.

a) Antes do ponto de equivalência, a função será ;

$$(v_0 + v)[HAS] = 0.5(v_e - v)t$$

onde  $v_0$  é o volume original da solução a ser analisada e  $v$  é o volume de *KOH* adicionado num dado momento pela bureta;  $v_e$  é o volume adicionado da bureta no ponto de equivalência; e  $t$  é a concentração de *KOH* na bureta.

Para o cálculo da concentração de  $HAs$  e tomando-se em conta um equilíbrio do tipo :



usaremos a constante de estabilidade  $\beta_{HAs}$  que será dada pela seguinte expressão :

$$\beta_{HAs} = \frac{[HAs]}{[As^-][H^+]} \quad (68)$$

daí que teremos :

$$[HAs] = \beta_{HAs} [H^+][As^-] \quad (69)$$

o que significa que,

$$(v_0 + v)\beta_{HAs}[H^+][As^-] = 0.5(v_e - v)t \quad (70)$$

Se a reacção for quantitativa, no ponto de equivalência, a concentração de  $[As^-]$  existente será a seguinte :

$$[As^-] = 0.5 \frac{v \cdot t}{(v_0 + v)} \text{ e, continuando,} \quad (71)$$

$$(v_0 + v) \frac{0.5v \cdot t \beta_{HAs} [H^+]}{(v_0 + v)} = 0.5(v_e - v)t \quad (72)$$

significa que:

$$v \cdot [H^+] \text{ é proporcional a } (v_e - v) \quad (73)$$

Como indicado anteriormente, a relação entre a força electromotriz  $E$  e a concentração  $H^+$  é dada por :

$$E = E^0 + z \cdot \log [H^+], \text{ daí que ;}$$

$$[H^+] = 10^{\frac{(E - E^0)}{z}}$$

O Valor de  $E^0$  pode ser arbitrariamente aplicado podendo ser zero ou outro valor.

Então, tomando em conta as equações anteriores podemos criar uma função  $F_1$  tal que  $F_1 = v \cdot [H^+]$  e daí teremos que para antes do ponto de equivalência a função Gran pode ser expressa ;

$$F_1 = v \cdot 10^{\frac{(E - E^0)}{z}} \quad (74)$$

**b) Após o ponto de equivalência teremos  $v > v_e$**

Estando  $OH^-$  em excesso

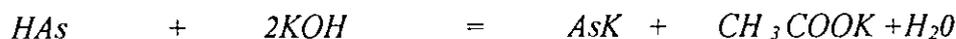
$$(v_0 + v) [OH^-] = (v - v_e) t \quad (75)$$

Esta função é linear e corta o eixo das abcissas (volume), quando  $v = v_e$  que é a solução que procuramos.

A concentração total de  $OH^-$  é a soma da quantidade de titulante em excesso e da contribuição da hidrólise.

$$[OH^-]_{total} = [OH^-]_{excesso} + [OH^-]_{hidrólise} \quad (76)$$

Tomando em conta a reacção de equilíbrio :



para o qual podemos produzir uma constante de equilíbrio correspondente a

$$\beta_{As} = \frac{[AsK] \times [CH_3COOK]}{[HAs] \times [OH]^{-2}}$$

A concentração de  $OH^-$  que deriva da hidrólise pode ser obtida da expressão :

$$[OH^-] = \left( \frac{[AsK] \times [CH_3COOK]}{[HAs] \times \beta_{HAs}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (77)$$

Por outro lado, a concentração de  $OH^-$  que deriva do excesso de titulante pode ser facilmente calculada como sendo,

$$[OH^-] = \frac{V_{\text{excesso titulante}} \times C_{KOH}}{V_{\text{total}}}$$

então, a concentração de  $OH^-$  na equação (75) deveria ser substituída pela soma indicada anteriormente na equação(76), e passaremos a ter a seguinte equação :

$$(v_0 + v) \left( \frac{[AsK] \times [CH_3COOK]}{[HAs] \times \beta_{HAs}} \right)^{\frac{1}{2}} + \frac{V_{\text{excesso titulante}} \times C_{KOH}}{V_{\text{total}}} = (v - v_e) f$$

o que sendo uma expressão contendo radicais, complicaria muito o cálculo do ponto de vista matemático todo o estabelecimento da função Gran F2. Entretanto, se desprezarmos a hidrólise dos sais formados, poderemos de forma mais simples, calcular a função F2

partindo do excesso de  $\text{OH}^-$ , adicionado pela bureta. Seguindo-se essa via e tomando em conta a expressão do produto iónico da água podemos escrever :

$$(v_0 + v) \frac{K_w}{[H^+]} = (v - v_e) t$$

e substituindo o valor da concentração de  $\text{H}^+$ ,

$$(v_0 + v) 10^{-\frac{(E - E^0)}{z}} = (v - v_e) t$$

Podemos produzir a equação de proporcionalidade após o ponto de equivalência segundo:

$$F_2 = (v_0 + v) 10^{-\frac{(E - E^0)}{z}}$$

Devido ao problema da perda de precisão quando se regista as medições em unidades de pH quando comparado com leituras em milivolts é conveniente fazer as leituras no potenciómetro directamente em milivolts ou então converter os valores obtidos de unidades de pH para unidades de potencial. Tal operação vem indicada na tabela 3 tendo-se para tal usado a relação do potencial de um sistema, válida para um par constituído por eléctrodo de vidro/eléctrodo de calomel tal que  $E = 0.413 - 0.059\text{pH}$  ( Volts).

Tabela 3. Conversão dos valores de pH para potencial

ml, KOH	pH	0.0592pH	E(volts)	E(mV)
0	2.59	0.15333	0.25967	259.67
1	2.68	0.15866	0.25434	254.34
2	2.89	0.17109	0.24191	241.91
3	3.16	0.18707	0.22593	225.93
4.0	3.40	0.20128	0.21172	211.72
4.5	3.55	0.21016	0.20284	202.84
5.0	3.69	0.21845	0.19455	194.55
5.2	3.76	0.22259	0.19041	190.41
5.4	3.82	0.22614	0.18686	186.86
5.6	3.90	0.23088	0.18212	182.12
5.8	4.00	0.23680	0.17620	176.20
6.0	4.08	0.24154	0.17146	171.46
6.2	4.19	0.24805	0.16495	164.95
6.4	4.29	0.25397	0.15903	159.03
6.6	4.46	0.26403	0.14897	148.97
6.8	4.61	0.27291	0.14009	140.09
7.0	4.84	0.28653	0.12647	126.47
7.2	5.25	0.31080	0.10220	102.20
7.3	5.63	0.33330	0.07970	79.70
7.4	6.54	0.38717	0.02583	25.83
7.5	8.99	0.53221	-0.11921	-119.21
7.6	10.22	0.60502	-0.19202	-192.02
7.7	10.56	0.62515	-0.21215	-212.15
7.8	10.76	0.63699	-0.22399	-223.99
7.9	10.90	0.64528	-0.23228	-232.28
8.0	11.03	0.65298	-0.23998	-239.98
8.1	11.05	0.65416	-0.24116	-241.16
8.3	11.17	0.66126	-0.24826	-248.26
8.5	11.25	0.66600	-0.25300	-253.00
8.7	11.33	0.67074	-0.25774	-257.74
8.9	11.36	0.67251	-0.25951	-259.51
9.4	11.53	0.68258	-0.26958	-269.58
9.9	11.62	0.68790	-0.27490	-274.90
10.4	11.71	0.69323	-0.28023	-280.23

### c) Cálculo de volume de equivalência seguindo a função F1

Obtidos os dados da força electromotriz, calculamos a função Gran de interesse ( $F_1$ ) segundo o indicado na tabela 4. A figura 11 indica a curva Gran obtida com os dados indicados na tabela 4.

Tab 4. Sequência de cálculo das função F1

ml, KOH	E(mV)	E-0	E/59.2	$10^{(E/Z)}$	$F1 = v \times 10^{(E/59.2)}$
0.0	259.67	259.67	4.386351	24341.72	0
1.0	254.34	254.34	4.296351	19785.70	19785.70
2.0	241.91	241.91	4.086351	12199.76	24399.52
3.0	225.93	225.93	3.816351	6551.66	19654.98
4.0	211.72	211.72	3.576351	3770.09	15080.35
4.5	202.84	202.84	3.426351	2669.02	12010.58
5.0	194.55	194.55	3.286351	1933.53	9667.66
5.2	190.41	190.41	3.216351	1645.70	8557.65
5.4	186.86	186.86	3.156351	1433.35	7740.07
5.6	182.12	182.12	3.076351	1192.21	6676.35
5.8	176.20	176.20	2.976351	947.00	5492.62
6.0	171.46	171.46	2.896351	787.68	4726.10
6.2	164.95	164.95	2.786351	611.44	3790.91
6.4	159.03	159.03	2.686351	485.68	3108.36
6.6	148.97	148.97	2.516351	328.36	2167.18
6.8	140.09	140.09	2.366351	232.46	1580.74
7.0	126.47	126.47	2.136351	136.88	958.19
7.2	102.20	102.20	1.726351	53.25	383.43
7.3	79.70	79.70	1.346351	22.20	162.06
7.4	25.83	25.83	0.436351	2.73	20.21
7.5	-119.21	-119.21	-2.01365	0.01	0.07
7.6	-192.02	-192.02	-3.24365	0.00	0.00
7.7	-212.15	-212.15	-3.58365	0.00	0.00
7.8	-223.99	-223.99	-3.78365	0.00	0.00
7.9	-232.28	-232.28	-3.92365	0.00	0.00
8.0	-239.98	-239.98	-4.05365	0.00	0.00
8.1	-241.16	-241.16	-4.07365	0.00	0.00
8.3	-248.26	-248.26	-4.19365	0.00	0.00
8.5	-253.00	-253.00	-4.27365	0.00	0.00
8.7	-257.74	-257.74	-4.35365	0.00	0.00
8.9	-259.51	-259.51	-4.38365	0.00	0.00
9.4	-269.58	-269.58	-4.55365	0.00	0.00
9.9	-274.904	-274.90	-4.64365	0.00	0.00
10.4	-280.232	-280.23	-4.73365	0.00	0.00

A curva F1 indica um volume de equivalência correspondente a 7.2 ml, não estando este valor de acordo com o obtido na curva apresentada pelo método normal das tangentes.

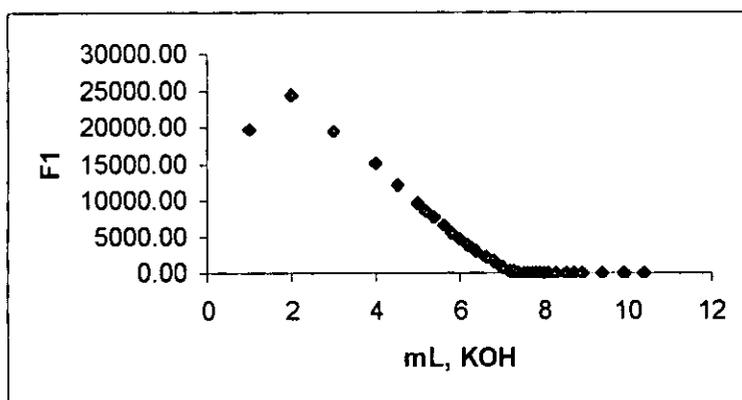


Fig. 11 Curva obtida a partir da função F1

## d) Cálculo de volume de equivalência seguindo a função F2

Os dados da tabela 5 foram calculados para a função F2. A figura 12 indica a curva Gran obtida com os dados da tabela 5.

Tab 5. Cálculo das funções de proporcionalidade  $F_2$  para a determinação de AAS.

mL, KOH	E(mV)	E-0	E/59.2	$10^{-(E/59.2)}$	$10^{(E/Z)}$	v0+v	F2
0	259.67	259.67	4.386351	0.00	24341.72	50.0	0.0
1	254.34	254.34	4.296351	0.00	19785.70	51.0	0.0
2.0	241.91	241.91	4.086351	0.00	12199.76	52.0	0.0
3.0	225.93	225.93	3.816351	0.00	6551.66	53.0	0.0
4.0	211.72	211.72	3.576351	0.00	3770.09	54.0	0.0
4.5	202.84	202.84	3.426351	0.00	2669.02	54.5	0.0
5.0	194.55	194.55	3.286351	0.00	1933.53	55.0	0.0
5.2	190.41	190.41	3.216351	0.00	1645.70	55.2	0.0
5.4	186.86	186.86	3.156351	0.00	1433.35	55.4	0.0
5.6	182.12	182.12	3.076351	0.00	1192.21	55.6	0.0
5.8	176.20	176.20	2.976351	0.00	947.00	55.8	0.1
6.0	171.46	171.46	2.896351	0.00	787.68	56.0	0.1
6.2	164.95	164.95	2.786351	0.00	611.44	56.2	0.1
6.4	159.03	159.03	2.686351	0.00	485.68	56.4	0.1
6.6	148.97	148.97	2.516351	0.00	328.36	56.6	0.2
6.8	140.09	140.09	2.366351	0.00	232.46	56.8	0.2
7.0	126.47	126.47	2.136351	0.01	136.88	57.0	0.4
7.2	102.20	102.20	1.726351	0.02	53.25	57.2	1.1
7.3	79.70	79.70	1.346351	0.05	22.20	57.3	2.6
7.4	25.83	25.83	0.436351	0.37	2.73	57.4	21.0
7.5	-119.21	-119.21	-2.013649	103.19	0.01	57.5	5933.6
7.6	-192.02	-192.02	-3.243649	1752.46	0.00	57.6	100941.8
7.7	-212.15	-212.15	-3.583649	3833.97	0.00	57.7	221220.0
7.8	-223.99	-223.99	-3.783649	6076.43	0.00	57.8	351217.8
7.9	-232.28	-232.28	-3.923649	8387.81	0.00	57.9	485654.3
8.0	-239.98	-239.98	-4.053649	11314.85	0.00	58.0	656261.1
8.1	-241.16	-241.16	-4.073649	11848.10	0.00	58.1	688374.5
8.3	-248.26	-248.26	-4.193649	15618.84	0.00	58.3	910578.1
8.5	-253.00	-253.00	-4.273649	18777.97	0.00	58.5	1098511.3
8.7	-257.74	-257.74	-4.353649	22576.09	0.00	58.7	1325216.2
8.9	-259.51	-259.51	-4.383649	24190.71	0.00	58.9	1424832.9
9.4	-269.58	-269.58	-4.553649	35780.68	0.00	59.4	2125372.7
9.9	-274.904	-274.90	-4.643649	44019.86	0.00	59.9	2636789.6
10.4	-280.232	-280.23	-4.733649	54156.26	0.00	60.4	3271038.0

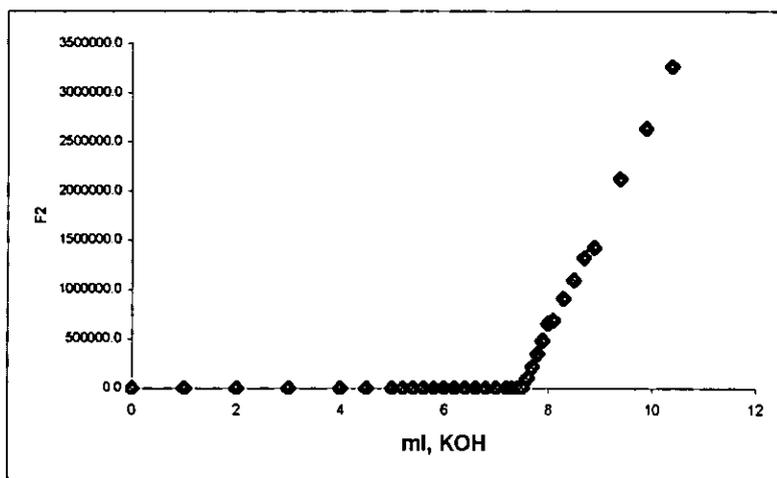


Fig.12. Curva obtida a partir da função de Gran ( $F_2$ )

#### e) Cálculo do teor de AAS na aspirina

Tomando-se como certo um volume de equivalência de 7.5 ml, tendo em conta a precisão das buretas usada durante a titulação pode-se entretanto calcular o teor de ácido acetilsalicílico nos comprimidos analisados segundo:

$$\text{Moles de KOH} = C_{OH} \times V_{OH} = 0.077 \times 0.0075 = 5.78 \times 10^{-4} \text{ moles}$$

$$\text{Moles de AAS} = \text{Moles de KOH} \times 0.5 = 5.78 \times 10^{-4} \times 0.5 = 2.89 \times 10^{-4} \text{ moles}$$

Assim, a massa de AAS em 500 ml será :

$$m = n \times M = 2.89 \times 10^{-4} \times 180 \times 500/50 = 0.52 \text{ g de AAS}$$

Sabendo-se que o peso da amostra de aspirina foi de 1.16 grs., a percentagem de AAS na aspirina será dada por :

$$\% \text{ AAS} = (0.52/1.16) \times 100\% = 44.83 \%$$

Tomando-se em conta que os dois comprimidos de aspirina analisados tinham cerca de 500 mg (comprimidos de aspirina infantil) conclui-se que a quantidade encontrada está de acordo com o valor certificado, uma vez que seria de esperar um valor total de cerca de 500 mg +/- 50 mg.

## 7. CONCLUSÕES

O método potenciométrico é relativamente de baixo custo, e é o mais indicado para a determinação de ácido acetilsalicílico em comprimidos comerciais. A combinação de electrodo de vidro e electrodo de calomel pode ser usada sem interferências dos materiais inertes que compoem os comprimidos de aspirina. A aparelhagem é simples e pode ser portátil, daí que pode ser usada sem limitantes de lugar e espaço.

Os resultados obtidos independentemente da técnica de avaliação do volume de equivalência mostram que o teor de AAS nos comprimidos de Aspirina infantil estão de acordo com o valor indicado na embalagem comercial.

Com base nos resultados obtidos, não foi possível detectar qualitativamente diferenças entre os resultados obtidos pelas quatro técnicas, apesar de não se haver feito um tratamento estatístico adequado.

O método das funções Gran pode ser facilmente aplicado pelos alunos tomando em conta a metodologia aqui apresentada. Entretanto, ele exige uma boa base teórica aos estudantes e a sua aplicação deve ser reservada para o estudo de sistemas mais complexos do tipo oxidação-redução[13].

## 8. BIBLIOGRAFIA

- [1] Práticas de Laboratório. *Química das águas*. Universidade de Aveiro 1992.
- [2] Agostinho, A. - *Estudo da cinética de degradação de alguns medicamentos*. Trabalho de licenciatura, Departamento de Química (UEM), Maputo, 1986.
- [3] Ulanova, I.P. - *Toxicometry and prophylatic toxicology*. Methods used in the USSR for establishing biologically safe levels of toxic substances. Geneve - WHO- 1980.
- [4] Série paltex - *El suministro de medicamentos*, Madrid, 1980.
- [5] Leopoldo Cortez e Fernando Durão. *Textos de apoio ao curso de técnicas laboratoriais de mineralurgia*.
- [6] Espinosa, Burgos Gil, Gomez e Solarana. *Temas de Analisis Químico Instrumental*. Universidade de Camaguey. 1978.
- [7] Skoog, West and Holler. *Fundamentals of Analytical Chemistry*. 7<sup>th</sup>. Ed. Saunders, 1997.

- [8] Analytikum. Methoden der analytischen Chemie und ihre theoretischen Grundlagen, 5a. ed. DVGI, 1981.
- [9] Bauer, Christian and O'Reilly. *Instrumental Analysis*. Allyn and Bacon, Inc. 1978.
- [10] Kolthoff, I.M., Sandel, E.B., *Quantitative Chemical Analysis*, 4ª edição, The MacMillan company, Toronto, 1969.
- [11] Vogel, A.I., *Análise Química Quantitativa*, 5ª edição, LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora SA – Rio de Janeiro, 1992.
- [12] Gran, G. Acta Chimica Scandinavia. 4,559 (1950).
- [13] Roger Lindegren. *Oxygen in seawater. Chemical determination and application to polar oceanography*. PHD Thesis, Department of Analytical and Marine Chemistry. Goteborg, 1993.