

Artigo

Determinação Simultânea do Teor de Ba(OH)_2 por Titulação Condutométrica e Potenciométrica: Uma Sugestão de Prática para o Ensino de Eletroquímica em Análise Instrumental

Amaral, E. I.;* Teixeira, M. A. G.

Rev. Virtual Quim., 2015, 7 (5), 1866-1875. Data de publicação na Web: 25 de julho de 2015

<http://www.uff.br/rvq>

Simultaneous Determination of Ba(OH)_2 Content by Conductometric and Potentiometric Titration: A Suggestion of an Experiment to Electrochemical Teaching in Instrumental Analysis

Abstract: Conductometric titrations present potential utility in any chemical reaction in which ionic content is much lower in the equivalence point in comparison to another steps of the titration. Conductometric titrations could be performed in some different kinds of reactions, including neutralization and precipitation. The reaction chosen to the experiment was the neutralization between Ba(OH)_2 and H_2SO_4 , which is also a precipitation reaction, with formation of BaSO_4 as final product. This choice is justified due to the utilization of stocked solutions of Ba(OH)_2 to acid gases absorption in the laboratories. The determination of its real content as well as the losses in function of the reaction with naturally present CO_2 could be done by titration. The combination of potentiometric and conductometric methods was a choice done in function of the intention to compare them and to show to the students different ways to solve the same problem, coupling two analytical techniques to help them in the development of integrated learning. The results obtained with this experiment were excellent, with very near final points by the two different techniques in the same titration.

Keywords: Conductometric titration; simultaneous determination; electrochemical teaching.

Resumo

As titulações condutométricas apresentam potencial utilidade em qualquer reação onde o conteúdo iônico seja bem menor no ponto de equivalência em comparação às outras etapas da titulação. Podem ser realizadas titulações condutométricas de diferentes tipos de reação, entre elas as de neutralização e de precipitação. A reação escolhida para o experimento foi a de neutralização entre Ba(OH)_2 e H_2SO_4 , onde também ocorre a precipitação do BaSO_4 . A escolha se justifica por conta da utilização de soluções estocadas de Ba(OH)_2 para absorção de gases ácidos nos laboratórios. A determinação de seu real teor, bem como das perdas em função da reação com CO_2 do ar, pode ser feita por meio de titulação. A junção dos procedimentos potenciométrico e condutométrico se faz por conta da intenção de comparar tais métodos e também de mostrar aos alunos diferentes proposições para resolver um mesmo problema, acoplando diferentes técnicas analíticas de forma a ajudá-los no desenvolvimento do aprendizado integrado. Os resultados obtidos com a realização desta prática foram excelentes, conseguindo-se determinar pontos finais muito próximos para a mesma titulação com as duas técnicas distintas.

Palavras-chave: Titulação condutométrica; determinação simultânea; ensino de eletroquímica.

* Universidade Federal Fluminense, Instituto de Química, Departamento de Química Analítica, Campus do Valonguinho, CEP 24020-150, Niterói-RJ, Brasil.

✉ erosamaral@id.uff.br

DOI: [10.5935/1984-6835.20150108](https://doi.org/10.5935/1984-6835.20150108)

Determinação Simultânea do Teor de Ba(OH)_2 por Titulação Condutométrica e Potenciométrica: Uma Sugestão de Prática para o Ensino de Eletroquímica em Análise Instrumental

Eros Izidoro Amaral,* Marco Antônio G. Teixeira

Universidade Federal Fluminense, Instituto de Química, Departamento de Química Analítica, Campus do Valonguinho, CEP 24020-150, Niterói-RJ, Brasil.

* erosamaral@id.uff.br

Recebido em 11 de junho de 2015. Aceito para publicação em 14 de julho de 2015

1. Introdução
2. Parte Experimental
 - 2.1. Soluções
 - 2.2. Equipamentos
 - 2.3. Procedimento
3. Resultados e Discussão
4. Conclusão

1. Introdução

A condutividade de uma solução é definida como o resultado do movimento de todos os íons nela presentes sob a influência de um campo elétrico.¹ A condutimetria é bem conhecida entre as técnicas analíticas. As titulações condutométricas apresentam potencial utilidade em qualquer reação onde o conteúdo iônico seja bem menor no ponto de equivalência em comparação às outras etapas da titulação. Podem ser realizadas titulações condutométricas de diferentes tipos de reação, entre elas as de neutralização e de precipitação.² No entanto, a pesquisa neste campo é limitada em relação ao desenvolvimento total em eletroquímica. Por exemplo, comparando-se à potenciometria - sem dúvida a mais

importante das técnicas eletroquímicas - uma pesquisa na base de dados bibliográfica Scopus, realizada em outubro de 2014, indica que desde 1950 o número de artigos indexados usando-se a palavra-chave "potentiometry" é na ordem de dez vezes maior que os relacionados aos termos "conductometry" ou "conductimetry". O Brasil é o 16º país em publicações, em um ranking liderado pelos EUA, seguido de China e Índia.³

Há, então, a observação no sentido de que o ensino de eletroquímica voltado à potenciometria passou por uma popularização maior ao longo dos anos. Certamente esta diferença entre ambas passa por limitações da própria condutimetria e conseqüente menor aplicabilidade frente ao universo de técnicas

eletroanalíticas. Mas também se considerou a possibilidade de que a técnica não tenha se desenvolvido muito justamente por dificuldades no ensino. Isso levaria a uma menor familiaridade dos profissionais em geral com a mesma, relegando-a a segundo plano entre as opções para desenvolvimento de soluções analíticas, exatamente pelo baixo conhecimento de suas aplicações.

Houve uma proposição gerada a partir de uma busca inicial de propostas de práticas de ensino de condutimetria com finalidades quantitativas. Nesta busca inicial, se destaca o estudo simultâneo por titulação potenciométrica e condutométrica feito por dos Santos *et al.*⁴ onde foi realizada a determinação de valores de pKa do cloridrato de piridoxina em aplicação prática para análises farmacêuticas.⁴ Em outro estudo, realizado por Martins *et al.*,⁵ a análise integrada destas titulações foi aplicada para a detecção de ácido clorídrico em amostras de vinagre adulterado com a determinação do ponto final pelas diferentes técnicas sem significativa diferença entre si.⁵

Furman,⁶ no fim da década de 1920, já chamava a atenção para a importância do ensino de eletroquímica e sua correlação com o desenvolvimento de novas técnicas em Química Analítica. Citava ainda o fato da importância de aulas teóricas e experimentais para o aprendizado do aluno, ainda que estas últimas fossem simples, tais como titulações potenciométricas e mensuração de pH.⁶

Donkersloot⁷ propôs que, no ensino de condutimetria, se faça o ensino de sua teoria desde o princípio, em função da condutividade iônica molar ao invés da condutividade molar. Segundo o autor isto possibilitaria a apresentação do fenômeno da condutividade de forma mais clara e explícita, com amplas abordagens, de forma a aumentar o entendimento dos alunos sobre o tema.⁷

Em 1952, Thomas e Nook⁸ já faziam a proposição de um método alternativo aplicável a titulações condutométricas e que poderia ser usado também no ensino dessa

técnica.⁸ É uma possibilidade que contribuições ao bom ensino de condutimetria sejam estímulos aos profissionais formados e venham daí futuras melhoras da técnica. Assim, foi buscado o desenvolvimento de uma aula prática em que os fundamentos eletroanalíticos pudessem ser abordados, fixados e discutidos. Ainda se esperava que fosse passada ao aluno a possibilidade de intuir que novos procedimentos pudessem ser desenvolvidos a partir dos fundamentos de análise quantitativa estabelecidos nesse experimento.

Essa prática teria a característica de ser a porta de entrada do aluno aos conceitos de condutimetria, que seriam aprofundados em aulas experimentais mais convencionais, relacionadas, por exemplo, à medida de mobilidade iônica ou condutividade limite, uma forma também de aumentar o interesse e os conhecimentos dos estudantes em eletroquímica e técnicas eletroanalíticas.

No presente trabalho, os conceitos de condutividade foram trabalhados a partir do conhecimento da possibilidade de uso em determinações quantitativas, que é normalmente o fim mais procurado para procedimentos de ensino que mostrem técnicas aplicadas. Como os alunos já possuem no programa previsto aulas referentes à potenciometria achou-se por bem a junção dos procedimentos potenciométrico e condutométrico de forma a comparar tais métodos e também de mostrar aos alunos diferentes proposições para resolver um mesmo problema, acoplando diferentes técnicas analíticas para ajudá-los no desenvolvimento do aprendizado integrado. Assim foi montada uma titulação simultânea em que os conceitos de potenciometria e condutimetria são aplicados.

O conceito desenvolvido e, uma vez acertado, foi testado em aula prática com alunos da disciplina de Análise Instrumental I Experimental do Departamento de Química Analítica do Instituto de Química da Universidade Federal Fluminense. Foi planejado e conseguido que a prática

pudesse mostrar aos alunos:

- o conceito de condutividade atrelado à abundância de íons em solução;
- a montagem de uma titulação condutométrica geral;
- a obtenção de dados ao longo de uma titulação condutométrica;
- o tratamento de dados em comparação com técnicas utilizadas para titulação potenciométrica.

A reação escolhida, ilustrada pela equação 1, foi a da neutralização de solução de hidróxido de bário por ácido sulfúrico, onde há também a precipitação de sulfato de bário, que possui $K_{ps} = 1,0 \times 10^{-10,9}$. Esta reação é comum a diversos experimentos em Química Analítica, como a determinação gravimétrica do teor de bário (ou de sulfato) em amostras variadas. Outro comparativo se faz possível nos termos de que uma análise gravimétrica é muito mais demorada, dispendiosa e sujeita a erros (como coprecipitação e repetidas medições) se comparada a esta técnica instrumental desenvolvida.



Equação 1

A amostra foi uma solução de hidróxido de bário de concentração nominal de 5 % peso/volume (% p/v) utilizada pelos próprios alunos em disciplinas anteriores à Análise Instrumental, ministradas pelo Departamento, para a absorção de gases ácidos como o CO_2 ($\text{Ba(OH)}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{BaCO}_3 \downarrow + \text{H}_2\text{O}$) e o SO_2 ($\text{Ba(OH)}_2 + \text{SO}_2 \rightarrow \text{BaSO}_3 \downarrow + \text{H}_2\text{O}$). É normal a observação por parte dos alunos de turvação da solução durante as práticas, devido à natural carbonatação pelo CO_2 presente no ar. Portanto a utilização da amostra conhecida por eles vem responder a uma pergunta que se faz ao longo do curso, ou seja, "qual é a perda de concentração efetiva da solução com esta carbonatação?"

(Proquímios®) 5 % p/v (equivalente a $0,29 \text{ mol L}^{-1}$) foi preparada muito anteriormente ao experimento, uma vez que é comumente utilizada em aulas de laboratório da disciplina Química Analítica I Experimental (Análise Qualitativa).

2.1.2. Solução de ácido sulfúrico $0,01 \text{ mol L}^{-1}$

A solução de ácido sulfúrico $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ (Vetec®) foi preparada adicionando-se $0,55 \text{ mL}$ de ácido sulfúrico concentrado e levando-se a balão volumétrico de $1000,00 \text{ mL}$, completando com água destilada até a aferição.

2.1.3. Solução de cloreto de potássio $0,01 \text{ mol L}^{-1}$

A solução de cloreto de potássio $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ foi preparada pesando-se $0,0745 \text{ g}$ de KCl (Merck®) com posterior dissolução com água destilada em béquer. O sal solubilizado foi transferido quantitativamente a balão volumétrico de $100,00 \text{ mL}$ e o volume completado com água destilada até a

2. Parte Experimental

2.1. Soluções

2.1.1. Solução de hidróxido de bário 5 % p/v

A solução de hidróxido de bário

aferição.

2.1.4. Solução-tampão pH 4,01

A solução tampão de pH 4,01 foi preparada pesando-se 10,2110 g de biftalato de potássio (Riedel®) e solubilizando este em béquer de tamanho apropriado. Esta solução foi avolumada a 1000,00 mL em balão volumétrico.

2.1.5. Solução-tampão pH 6,86

A solução tampão de pH 6,86 foi preparada pesando-se 13,4000 g de $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Cinética Química®) e 6,7740 g de KH_2PO_4 (Vetec®). Os sais foram solubilizados e transferidos quantitativamente a balão volumétrico de 1000,00 mL com o volume completado com água destilada até a aferição.

2.2. Equipamentos

Para efetuar as medidas de condutividade foi utilizado um condutivímetro da marca Digimed®, modelo CD-20, com célula condutimétrica acoplada. Para as medidas de pH foi utilizado um pH-metro HI 2221 da marca Hanna®.

2.3. Procedimento

A célula condutimétrica e o eletrodo de pH foram usados de forma a fazerem medições simultaneamente na solução-amostra. Previamente às medidas, o pH-metro foi calibrado com tampões de valores de pH 6,86 e 4,01 enquanto a célula condutimétrica foi calibrada com solução de KCl 0,01 mol L⁻¹, a qual apresentou valor de condutividade de 1412 $\mu\text{s cm}^{-1}$ para esta concentração, o que confere com as normas da ABNT para esta calibração.¹⁰

O procedimento experimental consistiu em retirar uma alíquota de 10,00 mL de amostra ($\text{Ba}(\text{OH})_2$ 5% p/v) e diluir a 100,00 mL com água destilada em balão volumétrico. Desta diluição retirou-se alíquota de 10,00 mL que foi levada a béquer de 150 mL. Como solução titulante foi utilizada H_2SO_4 0,01 mol L⁻¹, adicionados em intervalos de 0,50 mL. Adicionou-se água destilada até a marca de 100 mL no béquer, onde foram introduzidos o eletrodo de pH e a célula condutimétrica previamente calibrados a fim de se realizar a titulação simultânea pelas duas técnicas. A Figura 1 mostra o esquema utilizado para esta aparelhagem.

Este procedimento pode ser visualizado como proposta de roteiro experimental no **Material Suplementar**.

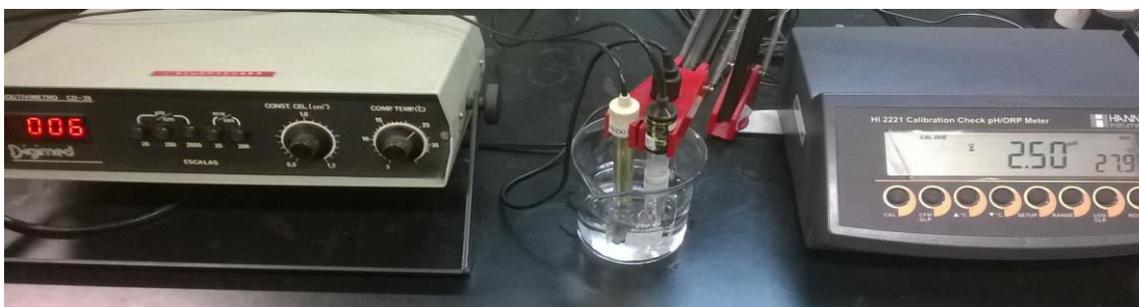


Figura 1. Condutivímetro e pH-metro com célula e eletrodo imersos no béquer

3. Resultados e Discussão

Inicialmente, o formato diverso das curvas das técnicas eletroquímicas empregadas permite chamar a atenção dos alunos para o fato de que não existe uma única maneira de se fazer atribuição do ponto final.

A curva de titulação sigmoide tradicional, que os alunos aprendem a calcular desde as primeiras aulas de química analítica quantitativa, se inicia em pH elevado, visto que tem-se apenas a base dissociada em água no meio reacional. Quando a titulação tem início mostra o pequeno decréscimo dos valores de pH conforme há a adição de titulante ácido. À medida que ocorre a aproximação do ponto final o decréscimo fica cada vez maior até que ocorra o chamado “salto”, onde há uma grande variação no valor de pH e que pode ser observado na Figura 2. Após isto, o decréscimo volta a ocorrer de maneira pequena.

Esta primeira técnica, mais conhecida pelos estudantes, é então confrontada com outra obtida num mesmo experimento, portanto representando a mesma fenomenologia, em formato completamente diverso. Este fato, por si, já foi percebido na aplicação aos alunos como oportuno para suscitar neles questionamentos sobre a necessidade de se dominar os fundamentos das técnicas e se buscar a melhor maneira de se fazer determinações quantitativas a partir destes fundamentos.

A curva de titulação condutométrica obtida na aplicação da prática e mostrada na Figura 3 é dividida em dois segmentos. No primeiro a condutividade inicia num ponto onde há apenas hidróxido de bário dissociado em água, portanto, com alta condutividade visto que se trata de uma base forte. Quando a reação começa a se processar, esta condutividade decresce linearmente, e faz-se o aluno ponderar que isto se deve à redução gradativa da abundância de íons no meio, já que o BaSO_4 formado é precipitado, diminuindo drasticamente a quantidade de

íons bário e sulfato livres no meio. O outro produto de reação é a água, o que também contribui para a diminuição da condutividade até um ponto mínimo onde começa a haver o aumento destes valores, explicado pelo fato de que passa a haver gradativamente maior quantidade de íons de acordo com a adição de excesso de titulante.

O ponto final a ser atribuído passa a ser considerado o que dará a mínima condutividade, ou condutividade desprezível. A utilização de retas convergentes unindo os pontos em cada segmento da titulação é um critério que é facilmente visualizado pelos estudantes, portanto foi o método proposto nas aplicações da prática em aula pelos autores. Este trabalho, ao ser executado, levou a um valor de condutividade na intersecção no nível compatível com o que se estabelece ser a variabilidade da medida, que pode ser estimado para a técnica inicialmente com soluções $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de KCl. No entanto, também é mostrado aos alunos que, do mesmo jeito que se obteve praticamente nenhuma condutividade neste caso, em outros pode haver íons no meio que não tenham a ver com a determinação e que afetem o valor no ponto final.

Desta maneira, um trabalho com derivada é proposto. Foi percebido pelos alunos que a derivada mudaria de sinal e que o ponto final poderia ser atribuído trabalhando-se os dados gerados na Figura 4.

O valor do ponto final fica nítido no tratamento de dados dos pontos da região linear ascendente que é obtida. Uma regressão pelo método dos quadrados mínimos permite obter-se uma equação de reta e a determinação do ponto em que a derivada é nula.

A titulação potenciométrica forneceu a curva de titulação mostrada na Figura 2, no formato sigmoide comum aos alunos sendo rapidamente interpretada por eles. A partir daí foi avaliada a dificuldade de se inferir o ponto final por mera inspeção visual, o que acaba sendo a primeira iniciativa proposta,

sendo apresentada aos alunos a possibilidade de trabalho com a derivada.

O formato de curva obtido neste ponto é semelhante ao da titulação condutométrica. Com isso os alunos são levados a trabalhar a derivada segunda. A Figura 5 demonstra este resultado. O ponto em que a reta que une os pontos de maior e menor valor de derivada segunda toca a abscissa fornece o ponto final por esta técnica.

Os estudantes acabam por perceber que esta é a mesma consideração que se utilizou para fundamentar a identificação do ponto final na curva de titulação condutométrica, porém também veem que o tratamento de dados levou a gráficos diferentes. Assim, a necessidade de interpretação de cada conjunto de dados em detrimento de uma

padronização de tratamentos matemáticos fica clara.

As duas técnicas forneceram pontos finais muito próximos. Estes pontos foram, portanto, obtidos utilizando-se o método da derivada primeira no caso da titulação condutométrica e da derivada segunda para a titulação potenciométrica. Os respectivos valores obtidos de volume gasto de titulante no ponto final foram de 13,42 e 13,77 mL, respectivamente. Estes valores correspondem a uma concentração de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ em torno de 2,4 %. Isto equivale a afirmar que ocorre perda de cerca de 50 % por carbonatação natural da solução de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ utilizada nas aulas do departamento de Química Analítica.

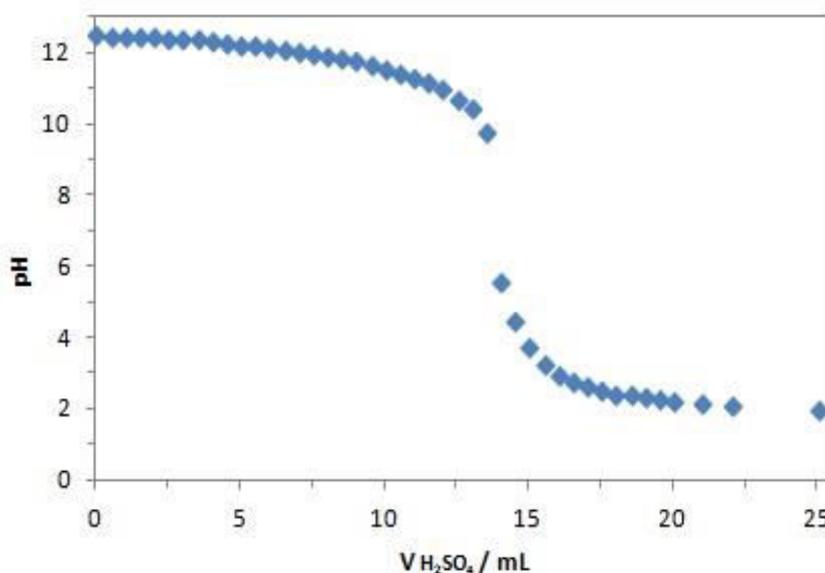


Figura 2. Resultado obtido após titulação potenciométrica

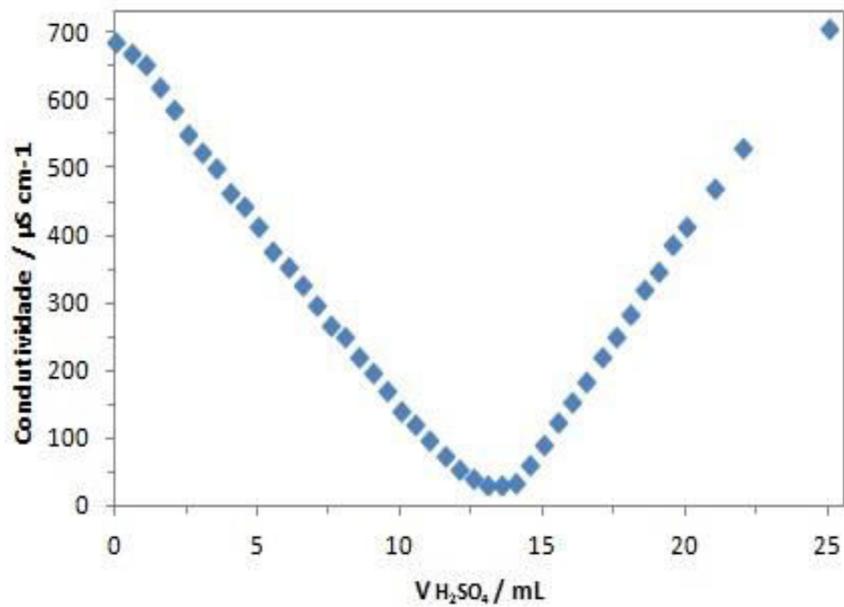


Figura 3. Resultado obtido após a titulação condutométrica

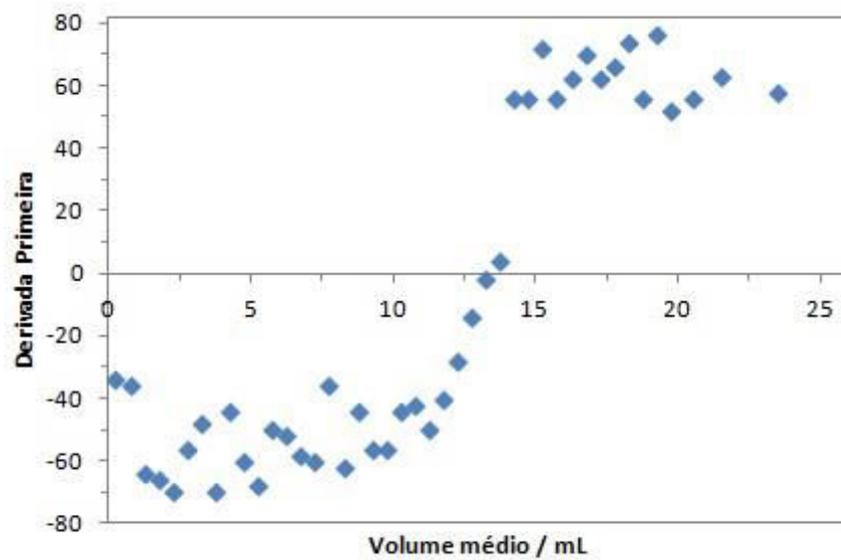


Figura 4. Utilização do método da derivada primeira para obtenção do ponto final da titulação condutométrica

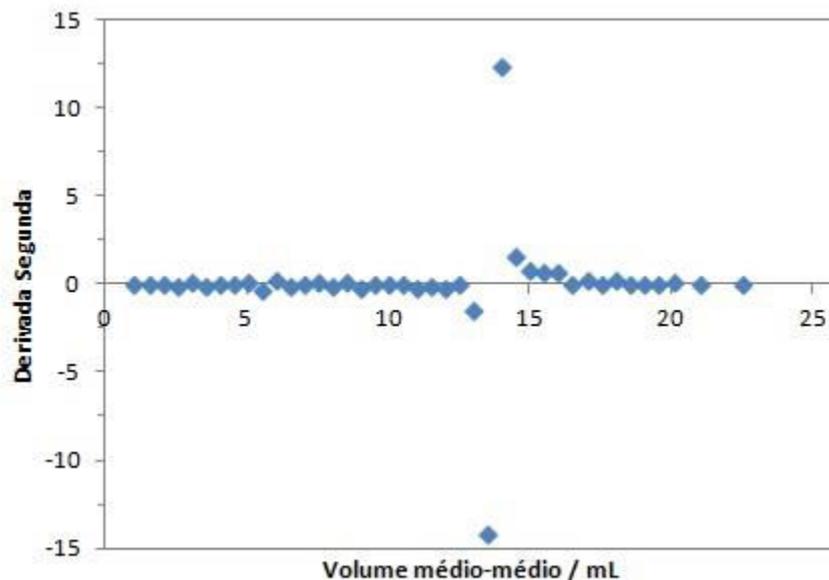


Figura 5. Utilização do método da derivada segunda para obtenção do ponto final da titulação potenciométrica

4. Conclusão

O experimento mostrou-se totalmente viável para o emprego em aulas práticas de Análise Instrumental Experimental e ao ensino de técnicas eletroanalíticas. Os resultados obtidos foram condizentes com o esperado para a reação trabalhada no estudo em questão, conforme discutido neste artigo. A utilização das duas técnicas simultaneamente foi eficaz, de modo que foi possível determinar o ponto final da titulação por ambas com pequena diferença de valores. A aplicação do experimento numa aula real contou com grande aceitação por parte dos alunos, tendo seus objetivos de introduzir o conceito de uma técnica eletroanalítica até então desconhecida plenamente atendidos. Outro fator importante foi o tempo de execução da análise, dentro da faixa padrão de aulas experimentais de duas horas. Esta sugestão de prática que visa integrar diferentes técnicas eletroquímicas pode então ser aplicada a aulas de graduação na disciplina de Análise Instrumental Experimental.

Referências Bibliográficas

- ¹ Brett, C. M. A.; Brett, A. M. O.; *Electrochemistry: Principles, Methods and Applications*, Oxford University Press: New York, 1993.
- ² Ewing, G. W.; *Métodos Instrumentais de Análise Química*, Ed. Edgard Blucher (13^a impressão): São Paulo, Vol. 1, 2013.
- ³ Sítio da base de dados SCOPUS. Disponível em: <<http://www.scopus.com>>. Acessado em: 24 outubro 2014.
- ⁴ dos Santos, T. A. D.; da Costa, D. O.; Pita, S. S. R.; Semaan, F. S. Potentiometric and conductimetric studies of chemical equilibria for pyridoxine hydrochloride in aqueous solutions: simple experimental determination of pK_a values and analytical applications to pharmaceutical analysis. *Eclética Química* **2010**, *35*, 81. [CrossRef]
- ⁵ Martins, J. V.; de Souza, A. P. R.; Salles, M. O.; Serrano, S. H. P. Determinação de ácido acético em amostra de vinagre adulterada com ácido clorídrico - um experimento integrado de titulação potenciométrica e condutométrica. *Química Nova* **2010**, *33*, 755. [CrossRef]

⁶ Furman, N. H. The importance of electrochemistry in the teaching of analytical chemistry. *Journal of Chemical Education* **1930**, *7*, 62. [CrossRef]

⁷ Donkersloot, M. C. A. Teaching conductometry: another perspective. *Journal of Chemical Education* **1991**, *68*, 136. [CrossRef]

⁸ Thomas, E. B.; Nook, R. J. A simple assembly for conductometric titrations. *Journal of Chemical Education* **1952**, *29*, 491. [CrossRef]

⁹ Schneider, N. S. H.; *Fundamentos da Potenciometria*, Imprensa Universitária da UFSM: Santa Maria, 2000.

¹⁰ Água - Determinação da condutividade e da resistividade elétrica. NBR 14340:1999, Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), 3. Brasil, 1999.