

Universidade Federal de Juiz de Fora  
Instituto de Ciências Exatas  
Departamento de Química



Disciplina  
QUIO94 - Introdução à Análise Química  
I semestre 2019

# INTRODUÇÃO A TITULAÇÃO

Profa. Maria Auxiliadora Costa Matos

*Download aulas:* <http://www.ufjf.br/nupis/>

# MÉTODOS TITULOMÉTRICOS

Os métodos titulométricos são procedimentos quantitativos baseados na medida da quantidade de um reagente de concentração conhecida que é consumida pelo analito.

## **Titulometria volumétrica**

Envolve a medida de volume de uma solução de concentração conhecida necessária para reagir essencial e completamente com o analito.

## **Titulometria gravimétrica**

Envolve a medida da massa de uma solução de concentração conhecida necessária para reagir essencial e completamente com o analito.

## **Titulometria coulométrica**

O "reagente" é uma corrente elétrica constante de grandeza conhecida que consome o analito. O tempo requerido, e assim a carga total, para completar a reação eletroquímica é medido.

# TITULAÇÃO

Procedimento pelo qual uma solução padrão reage, com estequiometria conhecida e reprodutível, com um analito até o ponto de equivalência, medido experimentalmente como o ponto final. O volume ou massa do padrão necessário para atingir o ponto final é usado para calcular a quantidade de analito presente.



©2004 Thomson - Brooks/Cole

TITULANTE

Em uma **TITULAÇÃO** pequenos incrementos da solução reagente (**TITULANTE**) são adicionados com agitação constante à uma solução (**TITULADO**), até que a reação se complete.

TITULADO



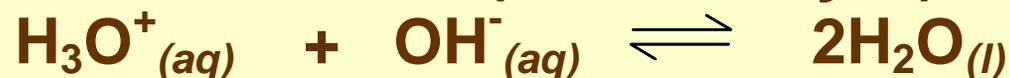
## Requisitos para uma reação química ser usada como base de um método volumétrico

1. A reação entre o constituinte (analito) e o reagente titulante deve ser uma reação capaz de ser descrita por uma única reação bem definida.
2. A reação deve ser rápida.
3. O sistema deve oferecer um meio satisfatório para a sinalização do ponto final.
4. A reação deve processar-se de forma completa no ponto de equivalência.

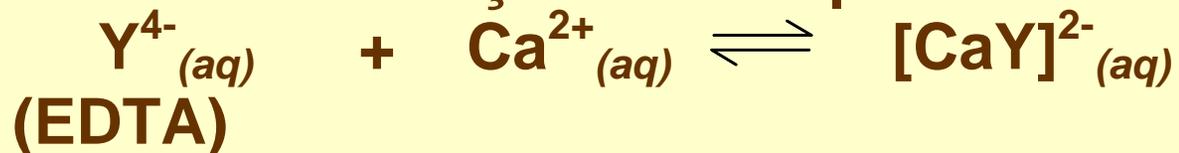
**Alta constante de equilíbrio & rápida**

# Classificação das reações empregadas em titulações

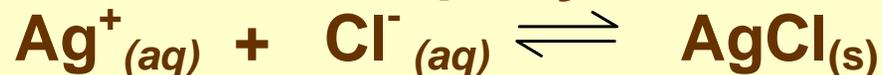
➤ **Ácido-base (Neutralização)**



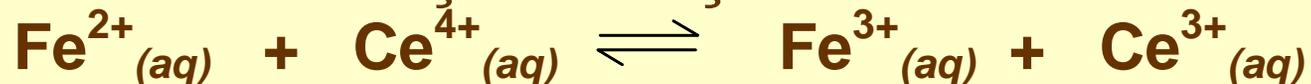
➤ **Formação de complexos**



➤ **Precipitação**



➤ **Oxidação-redução ou Redox**



# SOLUÇÃO PADRÃO

É uma solução de concentração exatamente conhecida, que é indispensável para realizar análises por titulação volumétrica. Esta solução é usada para determinar a concentração do analito.

“Solução padrão é uma solução na qual a concentração de um soluto é conhecida com grande confiabilidade.”

A exatidão de um método titulométrico é afetada pela exatidão da concentração da solução padrão utilizada na titulação.

As concentrações das soluções padrão são estabelecidas de duas formas que depende do tipo de padrão que foi utilizado:

**PADRÃO PRIMÁRIO**

**PADRÃO SECUNDÁRIO**

# SOLUÇÃO PADRÃO

É uma solução de concentração exatamente conhecida, que é indispensável para realizar análises por titulação volumétrica. Esta solução é usada para determinar a concentração do analito.

## PADRÃO PRIMÁRIO



É composto com alto grau de pureza que serve como referência na titulação.

## PADRÃO SECUNDÁRIO



É um composto cuja pureza pode ser estabelecida por análise química e que serve como referência na titulação.

## PADRÃO PRIMÁRIO

É um **reagente puro** o suficiente para ser **pesado e usado diretamente**.  
Apresenta um **alto grau de pureza** que serve como referência na titulação.

A precisão do método é criticamente dependente das propriedades desde composto.

### Solução padrão a partir de padrão primário

Quando o reagente é um padrão primário, a solução padrão pode ser preparada diretamente, isto é, o **reagente é cuidadosamente pesado com a maior precisão** possível (balança analítica) e dissolvido em água destilada ou deionizada, sendo a diluição realizada a um volume definido em **balão volumétrico**.

BALANÇA ANALÍTICA + BALÃO VOLUMÉTRICO

## PADRÃO PRIMÁRIO

É um **reagente puro** o suficiente para ser **pesado e usado diretamente**.  
Apresenta um **alto grau de pureza** que serve como referência na titulação.  
A precisão do método é criticamente dependente das propriedades desse composto.

Quando o reagente é um padrão primário, a solução padrão pode ser preparada diretamente, isto é, o **reagente é cuidadosamente pesado com a maior precisão** possível e dissolvido em água destilada ou deionizada, sendo a diluição realizada a um volume definido em **balão volumétrico**.

### Requisitos para um padrão primário:

- 1 Alta pureza (99,9% m/m ou superior)
- 2 Fácil obtenção, dessecação e conservação.
- 3 Estabilidade à atmosfera
- 4 Não deve ser higroscópico.
- 5 Deve ser bastante solúvel.
- 6 Baixo custo
- 7 Massa molar grande para minimizar o erro relativo à pesagem do padrão.

## PADRÃO PRIMÁRIO

É um reagente puro o suficiente para ser pesado e usado diretamente. Apresenta um alto grau de pureza que serve como referência na titulação. A precisão do método é criticamente dependente das propriedades desde composto.

Quando o reagente é um padrão primário, a solução padrão pode ser preparada diretamente, isto é, o **reagente é cuidadosamente pesado com a maior precisão** possível e dissolvido em água destilada ou deionizada, sendo a diluição realizada a um volume definido em **balão volumétrico**.

### Requisitos para um padrão primário:

1. Alta pureza (99,9% ou superior)
2. Fácil obtenção, dessecação e conservação.
3. Estabilidade à atmosfera
4. Não deve ser higroscópico.
5. Deve ser bastante solúvel.
6. Baixo custo
7. Massa molar grande para minimizar o erro relativo a pesagem do padrão

### Exemplos de padrões primários

Oxalato de sódio (99,95 %)

Ácido benzóico (99,985)

Biftalato de potássio (99,99 %)

Dicromato de potássio (99,98 %)

## PADRÃO SECUNDÁRIO

São substâncias que tem sua concentração determinada por análise química e também são utilizadas como referência em análises volumétricas.

### Solução padrão a partir de padrão secundário

Quando não há disponível um padrão primário.

Prepara-se uma solução de um reagente que é padrão secundário com concentração aproximada da desejada.

Em seguida esta solução é usada para titular ou é titulada com uma massa conhecida de um padrão primário para determinar a sua concentração com precisão.

## PADRÃO SECUNDÁRIO

São substâncias que tem sua concentração determinada por análise química e também são utilizadas como referência em análises volumétricas.

Quando não há disponível um padrão primário.

Prepara-se uma solução de um reagente que é padrão secundário com concentração aproximada da desejada.

Em seguida esta solução é usada para titular ou é titulada com uma massa conhecida de um padrão primário para determinar a sua concentração com precisão.

**PADRONIZAÇÃO** é a titulação realizada para determinar a concentração do titulante que será utilizado para uma análise futura. Na padronização a solução preparada com o padrão secundário tem a sua concentração determinada com precisão.

Após a padronização a solução preparada com o padrão secundário é denominada

**SOLUÇÃO PADRÃO**

Porém foi obtida de um padrão SECUNDÁRIO

## PADRÃO SECUNDÁRIO

São substâncias que tem sua concentração determinada por análise química e também são utilizadas como referência em análises volumétricas.

Quando não há disponível um padrão primário.

Prepara-se uma solução de um reagente que é padrão secundário com concentração aproximada da desejada.

Em seguida esta solução é usada para titular ou é titulada com uma massa conhecida de um padrão primário para determinar a sua concentração com precisão.

**PADRONIZAÇÃO** é a titulação realizada para determinar a concentração do titulante que será utilizado para uma análise futura. Na padronização a solução preparada com o padrão secundário tem a sua concentração determinada com precisão.

Após a padronização a solução preparada com o padrão secundário é denominada **SOLUÇÃO PADRÃO**  
Porém foi obtida de um padrão SECUNDÁRIO

### Exemplos de padrões secundários

Nitrato de prata  
EDTA

Hidróxido de sódio  
Permanganato de

# Como saber que uma reação chegou ao final?

## **PONTO DE EQUIVALÊNCIA** ou **PONTO FINAL TEÓRICO**

Corresponde ao ponto da titulação em que é adicionada a quantidade de reagente padrão exatamente equivalente a quantidade de analito.

É calculado com base na estequiometria da reação envolvida na titulação e não pode ser determinado experimentalmente.

## **PONTO FINAL**

Ponto da titulação onde ocorre uma alteração física associada à condição de equivalência. É indicado pela súbita mudança de alguma propriedade física da solução.

É determinado experimentalmente: **VISÍVEL.**

# ERRO DA TITULAÇÃO

ERRO DA TITULAÇÃO ( $E_t$ ) é a diferença entre os volumes do ponto de equivalência ( $V_{eq}$ ) e do ponto final ( $V_f$ ).

$$E_t = V_f - V_{eq}$$

O erro da titulação pode ser estimado experimentalmente através da titulação em **BRANCO** ou **Amostra em Branco**.

**Amostra em Branco** é uma matriz com quantidades imensuráveis ou negligenciáveis do componente de interesse.

O ideal é que a amostra em branco seja isenta do analito. Esta amostra deve ser titulada da mesma forma que as amostra com o analito. O volume de titulante consumido na titulação do branco corresponde a estimativa do erro da titulação.

# DETERMINAÇÃO DO PONTO FINAL

## Indicadores Visuais

Geralmente, causam mudança de cor da solução próximo ao ponto de equivalência.

## Métodos Instrumentais

Respondem a certas propriedades da solução que muda de características durante a titulação. Ex: Medidas de pH, condutividade, potencial, corrente, temperatura, absorbância, etc.

# TIPOS DE TITULAÇÃO

1 - Direta

2 - Indireta

3 - Pelo resto ou retorno

# TIPOS DE TITULAÇÃO

## 1 - Direta

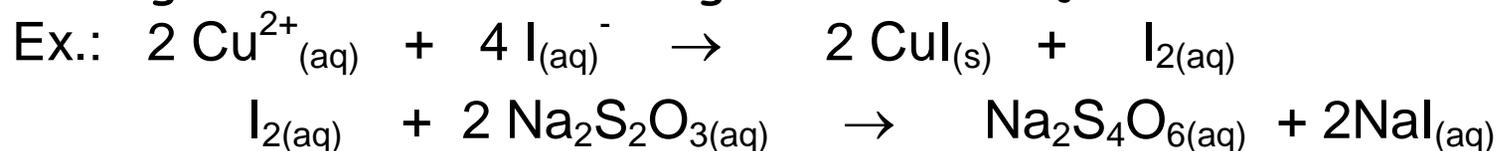
Normalmente a solução padrão é colocada na bureta e adicionada ao titulado no erlenmeyer.



$n^\circ \text{ mol HCl}_{\text{amostra}} = n^\circ \text{ mol NaOH}_{\text{consumido na titulação}}$

## 2 - Indireta

O reagente a ser titulado é gerado na solução.



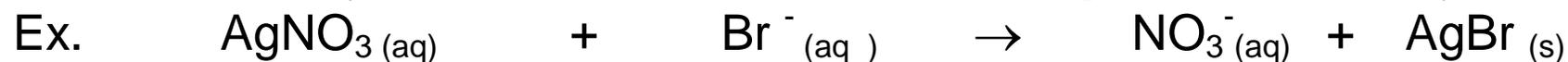
$n^\circ \text{ mol Cu}^{2+}_{\text{amostra}} = 2 n^\circ \text{ mol I}_2 \text{ formado na solução}$

$2 \text{ mol I}_2 \text{ formado na solução} = n^\circ \text{ mol Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ consumido na titulação}$

Uma quantidade excedente de iodeto de potássio é adicionada a amostra (titulado) em seguida o iodo formado na reação é titulado com uma solução padrão de tiossulfato de sódio.

### 3 - Pelo resto ou retorno

Um excesso, conhecido, de uma solução padrão é adicionado a solução do analito e a quantidade excedente (residual) é determinada por uma titulação com uma segunda solução padrão.



(Solução padrão em excesso) (analito)

Quantidade conhecida



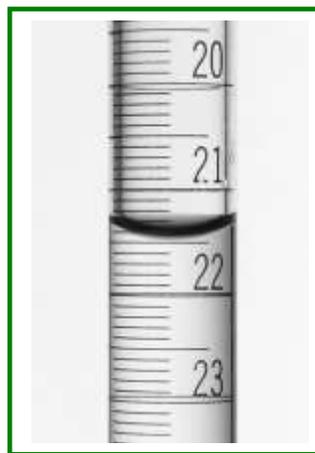
(Sol. Padrão residual) (Solução padrão secundária)

$$\begin{array}{l} n^\circ \text{ mol AgNO}_3 \text{ Total adicionado} = n^\circ \text{ mol AgNO}_3 + n^\circ \text{ mol AgNO}_3 \text{ residual} \\ \text{(Excesso conhecido)} \qquad \qquad \qquad \text{(Reagiu com brometo)} \qquad \qquad \text{(Reagiu com KSCN)} \end{array}$$

$$n^\circ \text{ mol Br}^- \text{ amostra} = n^\circ \text{ mol AgNO}_3 \text{ excesso conhecido} - n^\circ \text{ mol AgNO}_3 \text{ residual}$$

$$n^\circ \text{ mol Br}^- \text{ amostra} = n^\circ \text{ mol AgNO}_3 \text{ excesso} - n^\circ \text{ mol KSCN} \text{ consumido na titulação.}$$

# TITULAÇÃO



O aparelho consiste em uma bureta, um suporte de bureta com uma base de fundo contrastante pra melhor percepção da mudança de cor.

## Evitar Erro de Paralaxe

O ajuste do menisco no zero e a leitura da bureta devem ser realizados no **suporte**, em uma **posição do olho** perpendicular a bureta.

## Metade da Menor Divisão da Escala

Estimar a última casa na leitura do volume no ponto final, se o menisco se localize entre duas marcas da menor divisão da escala da bureta. Estima no mínimo a metade da menor divisão.

Titulação de replicas com agitação constante. Próximo ao ponto final deve-se fracionar a gota, pois menos da metade de uma gota de titulante pode causar uma alteração da conveniente.

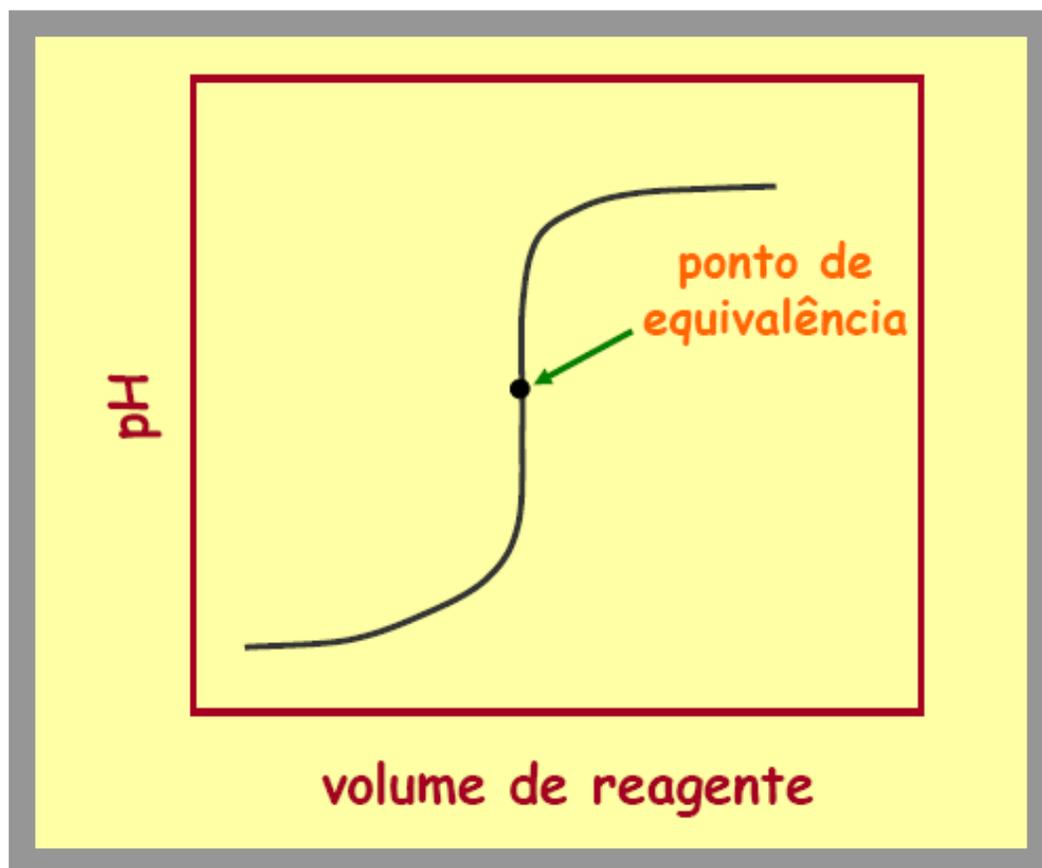
## Tomada de alíquota da amostra



Geralmente a amostra é transferida para o Erlenmeyer de boca larga utilizando-se uma pipeta volumétrica.

## Curvas de Titulação

É a representação gráfica do processo de titulação, que mostra a variação logarítmica de uma determinada propriedade, geralmente concentração, em função do volume do titulante adicionado.



Exemplo de uma curva de titulação ácido-base