

Utilização de bomba de aquário em titulações espectrofotométricas. Um experimento didático no estudo da estabilidade de complexos

Silvia Keli de Barros Alcanfor, Luiz Fabrício Zara, Luciano de Almeida Pinheiro, Janaína Moreira de Faria, Jonatas Gomes da Silva¹

ABSTRACT (Use of an aquarium pump in spectrophotometric titration. A didactic experiment on the study of the stability of the complexes)

This work proposes an alternative didactic experiment in order to determine the stability of the complexes that are involved in a spectrophotometric titration of Fe(III) ions with EDTA and 5-sulfosalicylic acid as indicator using a hybrid system in batchwise and in continuous flux, in which a conventional aquarium pump as a propulsion system is employed. The obtained results using this system are according to the literature. However, the use of the aquarium pump in this hybrid system has shown to be really efficient, useful and easy to be used by undergraduate students, and it can be used in any laboratory.

KEYWORDS: formations constant, spectrophotometric titration, aquarium pump, didactic experiment

RESUMEN (Uso de una bomba de acuario en titulaciones espectrofotométricas. Un experimento didático sobre el estudio de la estabilidad de complejos)

Este trabajo propone un experimento didático alternativo para determinar la estabilidad de los complejos involucrados en la titulación espectrofotométrica de iones Fe(III) con EDTA y con ácido sulfosalicílico como indicador, utilizando un sistema híbrido entre uno batch y otro de flujo continuo, en el que se emplea una bomba de acuario como sistema de propulsión. Los resultados obtenidos con este sistema están de acuerdo con los de la literatura y este sistema híbrido con la bomba de acuario ha mostrado su eficiencia, utilidad y facilidad para su uso por los estudiantes de licenciatura. Pueden ser empleados en cualquier laboratorio.

Introdução

A titulação complexométrica baseia-se na reação de quelantes com íons metálicos formando um complexo estável, sendo normalmente empregada para determinação de metais, utilizando um indicador metalocrômico, para a detecção do ponto final, o qual é normalmente visualizado pela mudança de cor promovida pela interação do indicador com o metal em análise. Medidas espectrofotométricas ou fotométricas podem ser utilizadas na detecção do ponto final de titulações

complexométricas, no entanto, é necessária variação de cor do indicador ou das espécies envolvidas no ponto final (Cortes *et al.*, 2007). Com o auxílio da espectrofotometria, torna-se possível conduzir um estudo da estabilidade de complexos (expressa pelo valor da constante de equilíbrio da reação, denominada constante de formação ou de estabilidade) (Skoog *et al.*, 2002).

O quelante EDTA é amplamente utilizado para determinações de vários metais em amostras ambientais e biológicas, e também para remoção dos mesmos em processos de tratamento de resíduos químicos. Esta vasta aplicabilidade torna o EDTA relevante quando reações complexométricas são abordadas de forma técnico-científica na química do cotidiano.

O ácido 5-sulfosalicílico (ASS) forma com os íons de Fe(III) um complexo intensamente colorido, com máximo de absorção em 500 nm (Ogawa e Tobe, 1966; Pozdnyakov *et al.*, 2006). Este complexo é empregado como indicador metalocrômico na titulação espectrofotométrica de Fe(III) com solução padronizada de EDTA em pH 2, pois o complexo FeEDTA é cerca de 10^{10} vezes mais estável que o complexo FeASS.

Via de regra, experimentos didáticos de titulações espectrofotométricas envolvendo complexometria são realizados de forma tradicional, ou seja, sem envolver sistemas de automatização. Em geral, observa-se um restrito número de trabalhos abordando sistemas automatizados com enfoque didático (Reis, 1996; Nóbrega *et al.*, 1996; Rocha *et al.*, 2000; Coelho *et al.*, 2006).

Normalmente a automatização de sistemas de análise faz uso de Análise por Injeção em Fluxo (FIA), na qual o custo de uma bomba peristáltica aliado ao longo processo de otimização destes sistemas tornam o seu emprego em experimentos didáticos nas disciplinas de Química Analítica pouco viável.

¹ Curso de Química, Universidade Católica de Brasília, QS 07 lote 01 EPCT Águas Claras 71.966-700, Taguatinga, DF.

Correo electrónico: jonatasg@yahoo.com.br

Fecha de recepción: 26 de julio 2009.

Fecha de aceptación: 22 de febrero 2010.

Como alternativa para reduzir o custo de análises por injeção de fluxo o emprego de outros sistemas propulsores para FIA são citados na literatura. Grudpan e colaboradores (1993) propuseram um sistema composto por uma bomba de aquário combinada com uma válvula injetora, o qual foi empregado em titulações ácido-base e em determinações de sódio, potássio e cálcio por fotometria de chama. Matos (2001) e Silva (2005) e seus colaboradores propuseram o emprego de mini-compressores de ar do tipo bomba de diafragma como sistema alternativo de propulsão para FIA em determinações amperométricas e potenciométricas respectivamente. A partir destes estudos, surge a idéia de aliar um sistema propulsor simples e de baixo custo a experimentos didáticos de titulação espectrofotométrica.

Propõe-se então a montagem de um sistema híbrido entre sistemas em batelada e em fluxo contínuo, no qual a bomba de aquário é utilizada para homogeneização e transporte do meio reacional até a cela espectrofotométrica, para ser empregado em estudos de estabilidade de complexos. O resultado é uma prática alternativa para a disciplina de Química Instrumental do Curso de Licenciatura em Química, abordando a determinação de Fe(III) por meio de titulação espectrofotométrica com EDTA na presença do indicador metalocromico ASS, obtendo-se o valor experimental da constante de dissociação do complexo FeASS.

Parte experimental

Construção do sistema de fluxo

O sistema foi montado da seguinte forma: um espectrofotômetro (Varian Cary 50 UV-VIS) serviu como detector; cubeta com 1 cm de diâmetro (tubo de ensaio de 5 mL que acompanha o equipamento) e uma tampa de silicone com dois capilares de polietileno funcionou como cela de fluxo; uma bureta (25 mL) foi utilizada para adição do titulante e uma bomba de aquário convencional (Sarlo 140; Vazão: 80/160 L/h e Pressão: 0,5 mca), como sistema de propulsão dos fluidos, dispensando o emprego de bomba peristáltica.

Preparo e padronização de soluções

Uma solução de Fe(III) $5,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ foi preparada a partir de nitrato férrico nono-hidratado (Merck) em solução de ácido nítrico $1,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, a solução de ácido 5-sulfosalicílico di-hidratado (Merck) $5,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ foi utilizada como indicador e a solução de EDTA $1,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ foi utilizada como solução titulante após ter sido padronizada com óxido de zinco (II) (Leite, 2000).

Medidas espectrofotométricas

Os espectros de absorção molecular dos agentes complexantes (EDTA e ASS) e dos complexos (FeASS e FeEDTA) foram obtidos no intervalo de 400 a 600 nm. O comprimento de onda referente ao valor máximo de absorbância, no qual a titulação espectrofotométrica da solução de Fe(III) e FeASS com EDTA deve ser efetuada, foi identificado.

Obtenção da curva analítica

Para obtenção da curva analítica do complexo FeASS, foram preparadas soluções padrão no intervalo de concentração de $0,30 \times 10^{-4}$ a $3,30 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, para verificação da lei de Lambert-Beer e determinação do valor experimental da absorvidade molar.

Determinação da estequiometria do complexo FeEDTA

A determinação da estequiometria do complexo FeEDTA formado foi conduzida utilizando o método da razão molar introduzido por Yoe e Jones (1944) e posteriormente proposto como método espectrofotométrico para determinação de complexos em solução (Meyer e Ayres, 1957).

Titulação espectrofotométrica

Utilizando o sistema híbrido de análise desenvolvido, 22 mL da solução de Fe(III) com ASS na proporção de 10:1 (v/v) foi titulada com solução de EDTA ($1,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) em pH 2,00 (não foi utilizada solução tampão). As concentrações das soluções reagentes foram calculadas de tal forma que o volume final do meio reacional respeitasse o maior volume do aparato plástico acima da bomba (cerca de 30 mL). Aliquotas de 0,50 mL de EDTA foram adicionadas ao sistema reacional, sendo que após cada adição de EDTA os valores de absorbância foram registrados em intervalos de 30 segundos (*t*-teste, $n = 15$) até que as medidas fossem estatisticamente iguais.

Resultados e discussão

O sistema híbrido de análise desenvolvido, utilizando uma bomba de aquário como sistema propulsor, é mostrado na figura 1. O aparato de plástico que acompanha a bomba foi

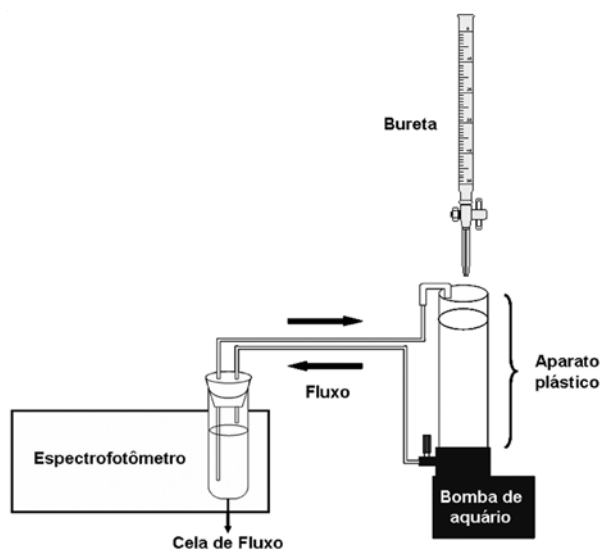


Figura 1. Montagem para titulação espectrofotométrica utilizando uma bomba de aquário.

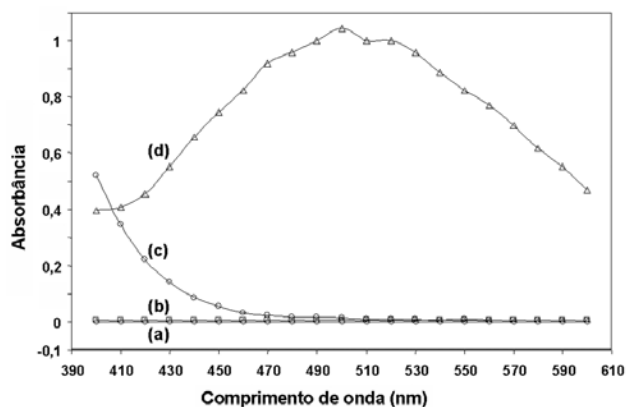


Figura 2. Espectro dos agentes complexantes ASS e EDTA e dos complexos FeASS e FeEDTA: (a) ASS; (b) EDTA; (c) FeEDTA, (d) FeASS).

utilizado como recipiente para o meio reacional, simplificando a proposta. Desta forma, o próprio sistema de funcionamento cíclico da bomba é responsável pela homogeneização da solução a cada adição de alíquota do titulante.

Por se tratar de um experimento didático de titulação espectrofotométrica, é fundamental que o estudante saiba verificar se a proposta experimental é exequível e em que condições experimentais deve-se trabalhar. Portanto, inicialmente foi feito um estudo para determinar o comprimento de onda no máximo de absorção do complexo FeASS. O espectro de absorção molecular foi obtido no intervalo de 400 a 600 nm e um máximo de absorção observado em 500 nm (figura 2), sendo este comprimento de onda escolhido para as medidas espectrofotométricas subsequentes. Como o sistema reacional é composto por várias espécies, entre reagentes e complexos (ASS, EDTA, e FeEDTA), observaram-se também as características espectrais de cada espécie isoladamente no intervalo de 400 a 600 nm (figura 2).

Como o complexo monitorado espectrofotometricamente é o FeASS, obteve-se primeiramente uma curva analítica (figura 3), na qual a lei de Lambert-Beer é obedecida no intervalo de concentração de $0,30 \times 10^{-4}$ a $3,30 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ ($y = 0,175x - 0,006$; $R = 0,999$). Paralelamente, por meio da lei de Lambert-Beer, determinou-se o valor da absorvidade molar do complexo FeASS ($\epsilon = 1752$ L cm⁻¹ mol⁻¹), o qual é próximo dos valores encontrados na literatura (Ogawa e Tobe, 1966; Pozdnyakov *et al.*, 2006).

A titulação espectrofotométrica do Fe(III) com EDTA foi conduzida em 500 nm, com intervalo de tempo de 30 segundos (tempo reacional necessário), definido em testes preliminares, entre as adições de alíquotas da solução de EDTA. Durante a titulação não houve variação significativa do pH. A cubeta (tubo de ensaio de vidro) não deve ser removida do sistema montado durante a titulação espectrofotométrica, pois foram observadas variações significantes nas medidas de absorbância quando foi removida entre as seqüências de adições de solução de EDTA. Portanto, supõe-se que a irregularidade

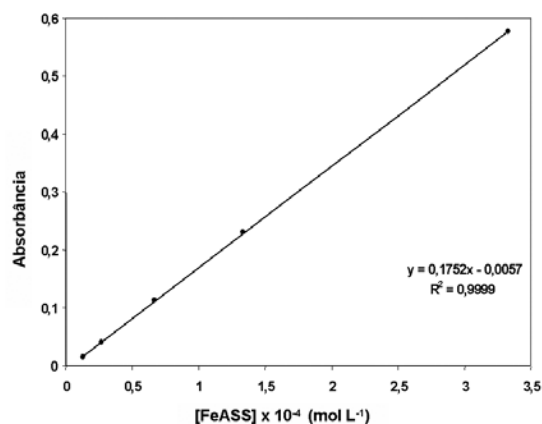


Figura 3. Curva analítica para o complexo FeASS.

das paredes da cubeta de vidro empregada interfira nas medidas de absorbância do complexo FeASS.

Determinou-se, por meio da curva de titulação espectrofotométrica do Fe(III) com EDTA (figura 4), a concentração de íons Fe(III) na solução ($5,10 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹) com erro relativo de 2,8%, mostrando assim a eficiência do sistema proposto. É importante ressaltar que os valores das medidas de absorbância foram corrigidos em relação às distorções provocadas pela diluição da solução ao longo da titulação espectrofotométrica.

A razão molar de um íon Fe(III) para uma molécula de EDTA, foi obtida por meio do método da razão molar introduzido por Yoe e Jones (figura 5). Este método consiste em medir a absorbância de uma série de soluções contendo uma quantidade variável de um dos componentes e uma quantidade constante do outro (Ewing, 1972). Ao invés de tomar alíquotas da solução titulada após cada adição de titulante para medir a absorbância, foi empregado o sistema híbrido proposto, o qual agilizou a análise e evitou erros de manipulação. A razão molar do complexo FeEDTA obtida está de acordo com os dados da literatura (Harris, 2008).

Por meio dos dados obtidos, calculou-se a constante de dissociação do complexo FeASS, considerando a parte da curva

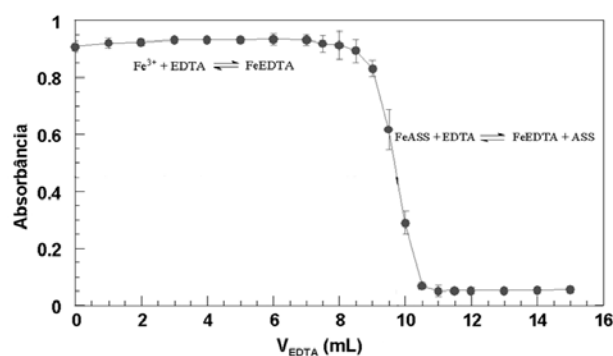


Figura 4. Curva da titulação espectrométrica do Fe(III) com EDTA.

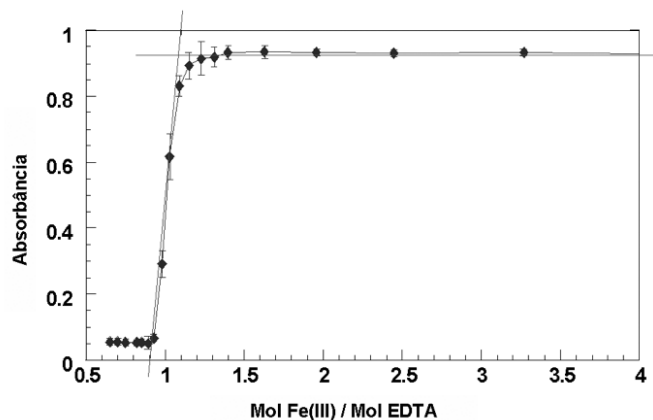


Figura 5. Determinação da estequiometria do complexo FeEDTA.

de titulação (figura 4), na qual a reação predominante é representada pela reação 1.



A reação 1 é a soma das reações químicas de formação do complexo FeEDTA (reação 2) com a de dissociação do complexo FeASS (reação 3). As constantes de equilíbrio para as reações químicas (reações 1 e 2) são dadas pelas equações 1 e 2, respectivamente. A constante de equilíbrio para a reação 1 (equação 3) é obtida por meio do produto das equações 1 e 2.



$$K_f = \frac{[\text{FeEDTA}]}{[\text{Fe}^{3+}] [\text{EDTA}]} \quad (\text{equação 1})$$



$$K_d = \frac{[\text{Fe}^{3+}] [\text{ASS}]}{[\text{FeASS}]} \quad (\text{equação 2})$$

$$K = K_f \cdot K_d = \frac{[\text{FeEDTA}] [\text{ASS}]}{[\text{FeASS}] [\text{EDTA}]} \quad (\text{equação 3})$$

Para o cálculo da constante de dissociação do complexo FeASS, foram feitas algumas considerações:

- 1) A condição de equilíbrio pode ser identificada na figura 4, quando 10,20 mL da solução de EDTA foram gastos na titulação espectrofotométrica. Neste ponto o valor da absorbância do complexo FeASS foi de 0,45. A concentração do complexo FeASS pode ser calculada pela equação da lei de Lambert-Beer (equação 4), onde $b = 1,00 \text{ cm}$ e $\epsilon = 1752 \text{ L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Desta forma determinou-se a

concentração do complexo FeASS ($2,57 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$).

$$\text{FeASS} = \frac{A}{\epsilon b} \quad (\text{equação 4})$$

- 2) A concentração do ASS ($5,37 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) no equilíbrio foi calculada por meio da Equação 5.

$$\text{Mol ASSe} = \text{Mol ASSi} - \text{Mol FeASS} \quad (\text{equação 5})$$

onde mol ASSe, mol ASSi e mol FeASS representam, respectivamente, o número de mol no equilíbrio, adicionado inicialmente e do complexo, também no equilíbrio.

- 3) Admitindo que todo o EDTA adicionado está complexado, calculou-se a concentração do complexo FeEDTA ($3,17 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$). Utilizando a equação 1 e a constante de formação condicional do FeEDTA em pH 2,00 ($K_f' = 3,25 \times 10^{11}$) (Harris, 2001), calculou-se a concentração de EDTA ($9,90 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$) livre no ponto de equivalência.

Mediante estas considerações calculou-se o valor do produto entre as constantes de dissociação K_d do complexo FeASS e de formação K_f do complexo FeEDTA (equação 3). Conhecido o valor deste produto ($6,70 \times 10^3$) e da constante de formação do complexo FeEDTA, obteve-se o valor experimental de $1,60 \times 10^{-8}$ (temperatura ambiente) para a constante de dissociação do complexo FeASS. Sabendo-se que $K_f = 1/K_d$, chega-se ao valor de $6,15 \times 10^7$ para a constante de formação do complexo FeASS. Valor este semelhante ao encontrado por McBryde *et al.* (1970).

Conclusão

O uso de uma bomba de aquário convencional para análise utilizando o sistema híbrido proposto em um laboratório de ensino mostrou-se muito eficiente e prático, uma vez que possibilitou a determinação da constante de formação do complexo FeASS, com resultados equivalentes aos encontrados na literatura. Com este sistema foi possível explorar, em ambiente prático de ensino-aprendizagem, os princípios da titulação espectrofotométrica, assim como os conceitos referentes à formação de complexos e deslocamento de equilíbrio.

Agradecimento

Os autores agradecem o apoio financeiro da Universidade Católica de Brasília (UCB).

Referências

- Coelho, L. M., Coelho, N. M. M., Tumang, C. A., *Resumos da 29a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*. Brasil: Águas de Lindóia, 2006.
- Cortes, M. S., Ramos, L. A., Cavalheiro, E. T. G., *Titulações espectrofotométricas de sistemas ácido-base utilizando ex-*

- trato de flores contendo antocianinas, *Química Nova*, **30**(4), 1014-1019, 2007.
- Ewing, G. W., A absorção de radiação: ultravioleta e visível. In: Albanese, A. G. (ed.), *Métodos Instrumentais de Análise Química* (pp. 76-77), São Paulo, Brasil: Edgard Blücher, 1972.
- Grudpan, K., Taylor, C., Sitter, H., Keller, C., Flow injection analysis using an aquarium air pump, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, **346**(10-11), 882-884, 1993.
- Harris, D. C., Titulações com EDTA. In: Harris, D. C. (ed.), *Análise Química Quantitativa* (pp. 253-276), Rio de Janeiro, Brasil: LTC, 2008.
- Leite, F., Titulometria – Complexiometria por EDTA, in Leite, F. (editor), *Práticas de Química Analítica* (pp. 50-51), Campinas, Brasil: Editora Átomo, 2008.
- Matos, R. C., Gutz, I. G. R., Agnes, L., Fontenele, R. S., Pedrotti, J. J., Propulsor pneumático versátil e isento de pulsação para sistemas de análise em fluxo, *Química Nova*, **24**(6), 795-798, 2001.
- McBryde, W. A. E., Rohr, J. L., Penciner, J. S., Page, J. A., Stability constants of three iron(III) salicylates, *Canadian Journal of Chemistry*, **48**, 2574-2586, 1970.
- Meyer, Jr. A. S., Ayres, G. H., The Mole Ratio Method for Spectrophotometric Determination of Complexes in Solution, *Journal of the American Chemical Society*, **79**(1), 49-53, 1957.
- Nóbrega, J. A., Neves, E. F. A., Rocha, F. R. P., Oliveira, P. V., Lucas, P. O., Gouveia, S. T., Panorama da Química Analítica Brasileira: 1974-1994, *Química Nova*, **19**(6), 684-687, 1996.
- Ogawa, K., Tobe, N., A Spectrophotometric Study of the Complex Formation between Iron(III) and Salicylic Acid, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **39**(2), 227-232, 1966.
- Pozdnyakov, I. P., Plyusnin, V. F., Grivin, V. P., Vorobyev, D. Y., Bazhin, N. M., Pagés, S., Vauthey, E., Photochemistry of Fe(III) and sulfosalicylic acid aqueous solutions, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **182**(1), 75-81, 2006.
- Reis, B. F., Análise Química por Injeção em Fluxo: Vinte Anos de Desenvolvimento, *Química Nova*, **19**(1), 51-58, 1996.
- Rocha, F. R. P., Martelli, P. B., Reis, B. F., Experimentos didáticos utilizando sistema de análises por injeção em fluxo, *Química Nova*, **23**(1), 119-125, 2000.
- Silva, I. R., Richter, E. M., Lago, C. L., Gutz, I. G. R., Tanaka, A. A., Agnes, L., FIA-potentiometry in the sub-Nernstian response region for rapid and direct chloride assays in milk and in coconut water, *Talanta*, **67**(3), 651-657, 2005.
- Skoog, D. A., Holler, F. J., Nieman, T. A., Aplicações da espectrometria de absorção molecular no ultravioleta/visível. In: Affonso, A. J. (editor), *Princípios de Análise Instrumental* (pp. 300-321), São Paulo, Brasil: Bookman, 2002.
- Yoe, J. H., Jones, A. L., Colorimetric Determination of Iron with Disodium-1,2-dihydroxybenzene-3,5-disulfonate, *Industrial and Engineering Chemistry Analytical Edition*, **16**(2), 111-115, 1944.