

CONSÓRCIO LOOP – O2 – LaGEn UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE



Protocolo LAB N° 009 - 12 REV 02 Análise de Oxigênio Dissolvido – Método de Winkler

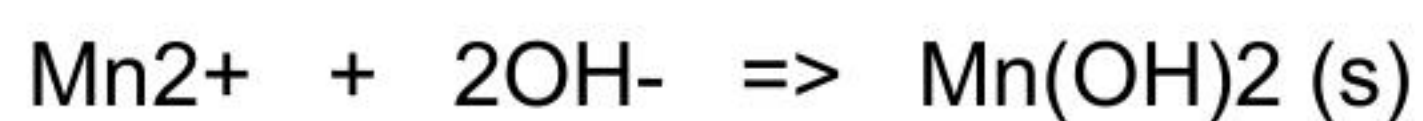
1. OBJETIVO

Determinar a concentração média de oxigênio dissolvido em amostras de água marinha.

Baseia-se no método iodométrico clássico de Winkler onde dois reagentes R1 (solução de Mn^{2+}) e R2 (solução alcalina de KIO_3) são adicionados a amostra. O oxigênio molecular dissolvido na amostra oxida uma quantidade equivalente do hidróxido de Mn^{2+} (precipitado branco) a hidróxido de Mn^{3+} (precipitado marrom). O hidróxido de Mn^{3+} é dissolvido em ácido na presença de iodeto e retorna ao estado reduzido Mn^{2+} liberando iodo em quantidade equivalente ao oxigênio da amostra. O iodo formado é então titulado com solução padronizada de tiosulfato de sódio utilizando com indicador a suspensão de amido.

Elaborado por: Pedro Rios	e-mail do elaborador: sem e-mail	Revisor: Daniel Tremmel	Última Revisão: 12/02/2016 n° da REV 02	Página: 1
------------------------------	-------------------------------------	----------------------------	--	-----------

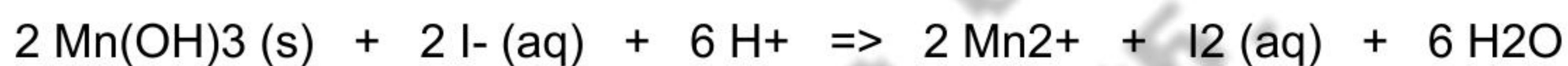
Reações



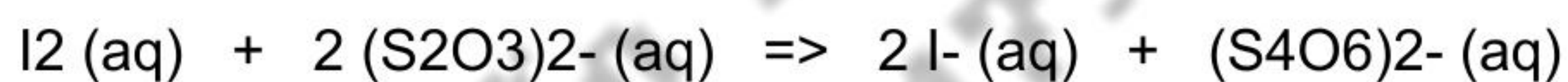
R1 R2 precipitado branco



oxigênio dissolvido amostra precipitado marrom



R2 ác. concentrado iodo molecular



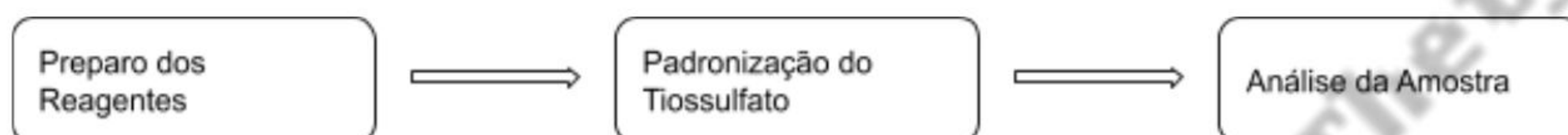
ânion tiosulfato ânion iodeto ânion tetrationato

Elaborado por: Pedro Rios	e-mail do elaborador: sem e-mail	Revisor: Daniel Tremmel	Última Revisão: 12/02/2016 n° da REV 02	Página: 2
------------------------------	-------------------------------------	----------------------------	--	-----------

2. MATERIAIS & EQUIPAMENTOS

Materiais & Reagentes	Equipamentos
<ul style="list-style-type: none"> ● Preparo dos reagentes <ul style="list-style-type: none"> ○ Espátula ○ 3 Béqueres de 100 mL ○ 2 Béqueres de 500 mL ○ Bastões de Vidro ○ 3 Balões Volumétricos 100 mL ○ 2 Balões Volumétrico 1 L ○ Proveta de 100 mL ● Análise O.D. <ul style="list-style-type: none"> ○ Frasco com tampa ○ 1 Erlenmeyer ○ 4 Ponteiras ○ Pipeta de plástico ○ Béquer ● Cloreto de Manganês ● Iodeto de Potássio (21) ● Hidróxido de Potássio (17) ● Ácido sulfúrico Concentrado (5) ● Tiosulfato de Sódio (65) ● Iodato de Potássio (67) ● Amido Solúvel (45) ● Água de boa qualidade (Milli-Q, deionizada ou destilada) 	<ul style="list-style-type: none"> ● Balança ● Placa de Aquecimento ● Termômetro ● Pipetador automático

3. FLUXOGRAMA DE TRABALHO



4. PROCEDIMENTOS

I. Preparação dos reagentes

- A. Solução de sulfato de manganês (II): dissolver 365 g de sulfato de manganês ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) em água Milli-Q e levar para 1000 mL. Armazenar em frasco escuro e codificado como R1.
- B. Solução de iodeto alcalino: dissolver 300g de iodeto de potássio (KI) em 450 mL de água destilada. Dissolver 500 g de hidróxido de sódio (NaOH) em 500 mL de água destilada. O aquecimento leve (60 a 80 °C) favorece a dissolução do KI. Misturar as duas soluções e armazenar em frasco plástico codificado como R2.
- C. A solução é saturada, e se aparecer um precipitado no fundo, adicione um pouco mais de água para dissolução.
- D. Ácido sulfúrico: concentrado, densidade 1,84 g/mL.
- E. Solução de tiosulfato de sódio: dissolver 2,48g de tiosulfato de sódio pentaidratado ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) e 0,1g de carbonato de sódio (Na_2CO_3) em 1000 mL de água destilada. Adicionar 2,5g de Borato de sódio ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) para preservar a solução. Se necessário, aquecer para facilitar a dissolução do sal.

Elaborado por: Pedro Rios	e-mail do elaborador: sem e-mail	Revisor: Daniel Tremmel	Última Revisão: 12/02/2016 n° da REV 02	Página: 4
------------------------------	-------------------------------------	----------------------------	--	-----------

- F. Guardar em frasco escuro, bem vedado, em temperaturas inferiores a 25 °C. A solução é instável, devendo ser padronizada antes do uso.
- G. Solução de trabalho: Esta solução estoque deve ser diluída 10 vezes antes do uso (ex.: 100 mL do estoque para 1,0 L em balão volumétrico, que resultará numa solução com concentração em torno de 0,02 M).
- H. Solução-padrão de iodato de potássio: Secar uma pequena quantidade de iodato de potássio (KIO_3) a 105°C por uma hora. Esfriar e pesar exatamente 0,3567g (1,667mmol) de KIO_3 . Dissolver em 300 mL de água Milli-Q e levar a 1,0 L em balão volumétrico. A solução é estável indefinidamente e contém uma “concentração de oxidação” de 0,0100 N de elétrons.

Obs.: Concentrações utilizadas para o cálculo da padronização do tiosulfato

- I. Se sal da solução padrão for o KH(IO)_3 : 0,883 mM = $0,883 \cdot 10^{-3}\text{M}$
- J. Se sal da solução padrão for o KIO_3 : 1,667 mM = $1,667 \cdot 10^{-3}\text{M}$
- K. Suspensão de amido: dissolver 1-2g de amido solúvel em 1000 mL de água destilada. Fazer a adição do amido gradualmente e sob aquecimento e agitação. Manter o sistema dessa forma até que a solução fique incolor. O indicador deve ser preparado recentemente (só dura 1 semana) e mantido no refrigerador até o uso. Para melhor estabilização pode-se adicionar 1 mL de fenol ou clorofórmio. Caso a solução ainda esteja turva, adicionar um pouco mais de água.
- L. Desprezar a suspensão quando a cor do ponto final tornar-se verde ou marrom.

Elaborado por: Pedro Rios	e-mail do elaborador: sem e-mail	Revisor: Daniel Tremmel	Última Revisão: 12/02/2016 n° da REV 02	Página: 5
------------------------------	-------------------------------------	----------------------------	--	-----------

II. Análise da amostra

- A. Grande cuidado deve ser tomado para evitar a presença de bolhas de ar. Retira-se a tampa e introduz-se o tubo até o fundo do frasco de oxigênio. Deixar a amostra escorrer, sem turbulência ou agitação, até que cerca de dois volumes do frasco transborde, de forma a evitar o aprisionamento de bolhas de ar nas paredes do frasco.
- B. Imediatamente adicionar 1 mL de sulfato de manganês (reagente 1) e 1 mL de iodeto alcalino (reagente 2).
- C. Tampar o frasco, garantindo que não há bolhas aprisionadas, e agitar vigorosamente durante cerca de 1 min; um precipitado marrom irá se formar. Esperar que o precipitado se deposite (aprox. 10-20 min dependendo da salinidade) antes de continuar com a análise.

Obs.: A amostra fixada pode ser armazenada no escuro, com o gargalo selado com água do mar e sem alteração da temperatura da água coletada pelo tempo máximo de 12 horas antes da titulação.

- D. Dissolver o precipitado marrom, depositado no fundo do frasco de reação; Adicionar 1 mL do ácido sulfúrico 50 % no frasco de oxigênio imediatamente após a sua abertura. Fechar o frasco novamente e dissolver o precipitado por agitação vigorosa.
- E. Remova a tampa e transfira quantitativamente o conteúdo do frasco de oxigênio para o frasco de titulação – para isto, lavar o frasco e a tampa do mesmo com alguns mililitros de água.
- F. Titular o iodo liberado com a solução de tiosulfato* até que a coloração fique amarela clara.

Elaborado por: Pedro Rios	e-mail do elaborador: sem e-mail	Revisor: Daniel Tremmel	Última Revisão: 12/02/2016 n° da REV 02	Página: 6
------------------------------	-------------------------------------	----------------------------	--	-----------

*Lembrar de utilizar a solução de trabalho, ou seja, diluir a solução padronizada de tiossulfato 10 vezes.

G. Em seguida, adicionar gotas da suspensão de amido (reagente 6) – a solução adquire uma coloração azul escuro – e continuar com a titulação até a viragem – passagem para incolor.

H. Anotar o volume de tiossulfato usado.

III. Padronização do Tiossulfato e branco de reagentes

A. Encher o frasco de D.B.O. com água destilada, adicionar 1mL de ácido sulfúrico concentrado e 1mL de R2 e misturar vigorosamente. Adicionar 1mL de R1 e agitar novamente. Pipetar três alíquotas de 50mL para três erlenmeyers. Usar um frasco para o teste em branco dos reagentes e os demais para a padronização.

B. Padronização: adicionar 5mL da solução padrão de iodato de potássio e aguardar de 2-5 minutos para a total liberação do iodo (neste intervalo a solução deve estar resguardada de luz solar e de eventual aquecimento). Titular o iodo liberado com solução de tiossulfato até amarelo-claro, adicionar 1mL do indicador de amido e continuar a titulação até a cor azul desaparecer. Anotar o volume gasto (v) para cálculo posterior.

C. Teste em branco: adicionar 1mL do indicador de amido e verificar a cor resultante. Se a cor azul surgir, o frasco deve ser titulado com a solução de tiossulfato (branco positivo). Anotar o volume gasto. Se permanecer incolor ou transparente, adicionar uma gota da solução de iodato de potássio; nesse caso, pode surgir a cor azul (branco nulo – nota A) ou poderá ser necessário adicionar maior volume da solução de iodato para a solução tornar-se azul (branco negativo - nota B).

Elaborado por: Pedro Rios	e-mail do elaborador: sem e-mail	Revisor: Daniel Tremmel	Última Revisão: 12/02/2016 n° da REV 02	Página: 7
------------------------------	-------------------------------------	----------------------------	--	-----------

- D. Em frasco apropriado, colocar cerca de 50 mL de água destilada e adicionar, separadamente, 0,5 mL de sulfato de manganês (II), 0,5 mL de iodeto alcalino e 1 mL de ácido sulfúrico concentrado. Misturar bem após cada adição.
- E. Por fim, adicione 10 mL da solução padrão de iodato, usando pipeta aferida.
- F. Titular o iodo liberado com a solução de tiosulfato* como descrito para a análise de oxigênio. Recomenda-se que a padronização do tiosulfato seja feita alguns dias antes do embarque.

*Lembar de utilizar a solução de trabalho, ou seja, diluir a solução padronizada de tiosulfato 10 vezes.

$$C_{\text{tiosulfato}} = (6 \cdot V_{\text{iodato}} \cdot C_{\text{iodato}}) / V_{\text{tiosulfato}}$$
$$f = C_{\text{tiosulfato calculada}} / C_{\text{nominal tiosulfato}}$$

5. TROUBLESHOOTING (SOLUÇÃO DE PROBLEMAS)

- Indeterminado

6. REFERÊNCIAS

GRASSHOFF, Klaus; KREMLING, Klaus; EHRHARDT, Manfred (Ed.). **Methods of seawater analysis**. John Wiley & Sons, 2009.

BAUMGARTEN, M. G. Z.; ROCHA, J. M. B.; NIENCHESKI, L. F. H. **Manual de análises em oceanografia química**. Rio Grande: EDFURG, 1996.

Elaborado por: Pedro Rios	e-mail do elaborador: sem e-mail	Revisor: Daniel Tremmel	Última Revisão: 12/02/2016 n° da REV 02	Página: 8
------------------------------	-------------------------------------	----------------------------	--	-----------

7.HISTÓRICO

8.APÊNDICES

Em REVISÃO Banco de Dados Thetys
2020-07-13 17:16:25 - 651058

Elaborado por: Pedro Rios	e-mail do elaborador: sem e-mail	Revisor: Daniel Tremmel	Última Revisão: 12/02/2016 n° da REV 02	Página: 9
------------------------------	-------------------------------------	----------------------------	--	-----------