

CONSÓRCIO LOOP – O2 – LaGEn UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE



Protocolo LAB N° 002-14 REV 00 Análise de Alcalinidade em Água Intersticial

1.FUNDAMENTOS

A alcalinidade de uma amostra d'água é definida como o número de prótons, H^+ , necessários para neutralizar as bases presentes nessa água. Na água do mar normal, onde estão presentes H_2O , H_2CO_3 , H_3BO_3 , HSO_4^- e HF dos sistemas ácido-base mais importantes, a alcalinidade total (TA) é:

$$TA = (HCO_3^-) + 2(CO_3^{2-}) + (B(OH)_4^-) + (OH^-) - (H^+) - (HSO_4^-) - (HF)$$

Uma maneira precisa para determinar a alcalinidade é a titulação da amostra por um ácido forte, seguido por plotagem dos pontos da curva de titulação. O final da titulação é indicado pelo ponto de inflexão da curva, localizada em torno do pH 4,4. O método mais rápido e preciso para localizar o ponto final de titulação foi

Elaborado por: Christiene de Matos	e-mail do elaborador: sem e-mail	Revisor: Ursula Mendoza	Última Revisão: 06/10/2014 n° da REV 00	Página: 1
---------------------------------------	-------------------------------------	----------------------------	--	-----------

desenvolvido por Gran (1952). Este método evita estabelecer a curva completa de titulação. Baseia-se no fato de que a principal reação, após o ponto de neutralização, é o aumento de $[H^+]$ devido à adição de um excesso de ácido. Assim, basta estabelecer esta reta a partir de 4-5 pontos da porção da curva de titulação situada além do ponto de equivalência (Carmouze, 1994).

2. CONSERVAÇÃO DAS AMOSTRAS

Fixação	Preservação	Volume Amostra	Volume Fixador	Tipo de Frasco
-	Refrigeração 4°C	2 mL	-	Frascos de vidro

Não é necessário fixar as amostras, mas elas devem ser analisadas o mais rápido possível depois da coleta (preferencialmente dentro de (24 hrs).

3. MATERIAIS & EQUIPAMENTOS

Materiais & Reagentes	Equipamentos
<ul style="list-style-type: none"> • Ácido clorídrico (HCl) • Bórax ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) • Vermelho de metila 	<ul style="list-style-type: none"> • Agitador magnético • Balança analítica • Barra magnética bem pequena • Béquer de 10 mL • Bureta de 25 mL • Erlenmeyer • Microeletrodo de pH com duas casas decimais • Micropipeta ou microbureta de 100 e 500 μL • Pipeta de 20 mL

Elaborado por: Christiene de Matos	e-mail do elaborador: sem e-mail	Revisor: Ursula Mendoza	Última Revisão: 06/10/2014 n° da REV 00	Página: 2
---------------------------------------	-------------------------------------	----------------------------	--	-----------

• Suporte universal

4. FLUXOGRAMA DE TRABALHO



5. PROCEDIMENTOS

Preparação dos reagentes

HCl 0,1 N

A. Em um balão volumétrico de 100 mL, contendo ~80 mL de água Milli-Q, adicionar 4,2 mL de ácido clorídrico concentrado, em seguida aferir o balão volumétrico com água Milli-Q.

HCl 0,01 N

B. Em um balão volumétrico de 1 L, contendo ~800 mL de água Milli-Q, adicionar 100 mL de HCl 0,1 N, e aferir o balão volumétrico com água Milli-Q. Como esta solução é mais diluída que a primeira, deve-se padronizá-la com solução padrão de bórax, utilizando vermelho de metila como indicador.

Padrão de bórax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) 0,05 mol L⁻¹

C. pesar 0,3 g do bórax e dissolver em água Milli-Q. Massa molar = 381,43 g/mol. Recristalizar a uma temperatura inferior a 50 °C. Filtrar e

Elaborado por: Christiene de Matos	e-mail do elaborador: sem e-mail	Revisor: Ursula Mendoza	Última Revisão: 06/10/2014 n° da REV 00	Página: 3
---------------------------------------	-------------------------------------	----------------------------	--	-----------

secar em dessecador até peso constante ou em estufa. Pesar 0,19069 g e diluir a 100 mL de solução.

Procedimento analítico

Transfere-se 20 mL da solução de tetraborato de sódio com uma pipeta volumétrica para o Erlenmeyer, em seguida, adiciona-se água Milli-Q ao Erlenmeyer até que se complete 50 mL, a este volume adicionam-se duas gotas do indicador vermelho de metila.

Transfere-se 25 mL da solução de HCl 0,01 N para a bureta e se inicia o procedimento de titulação, este é finalizado quando a solução de tetraborato de sódio adquire uma tonalidade rosa.

A padronização é uma forma de checar a concentração exata do HCl usado na análise, principalmente, porque esse ácido é volátil. Devido a isso, é conveniente padronizar a solução de HCl em no máximo uma semana antes da determinação da alcalinidade das amostras. Faça a padronização usando três réplicas, para garantir a precisão do método. A concentração real do HCl é dada pela equação de neutralização:

$$C_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} = C_{\text{bórax}} \cdot V_{\text{bórax}}$$

$$C_{\text{HCl}} = (C_{\text{bórax}} \cdot V_{\text{bórax}}) / V_{\text{HCl}}$$

Determinação da alcalinidade



Pipete 2 mL de amostra e coloque em um béquer de 5 ou 10 mL, adicionar uma barra magnética bem pequena. Coloque o béquer contendo a amostra no agitador magnético.

Ligue o agitador a uma velocidade baixa para que a amostra seja homogeneizada. Ajuste o microeletrodo de pH no suporte universal e coloque-o dentro do béquer de forma a

Elaborador: Christiene de Matos	sem e-mail	Revisor: Ursula Mendoza	Última Revisão: 06/10/2014 n° da REV 00	Página: 4
------------------------------------	------------	----------------------------	--	-----------

não bater na parede do béquer e nem na barra magnética (por isso é ideal que seja uma bem pequena). Com uma micropipeta ou microbureta de 100 ou 500 μL (ajustar o volume de acordo com a tabela 1) adicionar o ácido clorídrico 0,01 N (padronizado) na amostra e ir anotando o pH.

Adicione o ácido até o pH atingir o valor de $\approx 3,55$, mas lembre-se de aguardar de 1 a 2 minutos entre as medidas. A variação de 0,1 nas medidas de pH é importante para que a curva tenha uma boa linearidade. Calcular a alcalinidade.

Cálculos - Método Gran

A quantidade de prótons na amostra de água titulada será igual a:

Concentração de prótons H^+ multiplicada pelo volume (mL) da solução titulada (V).

Ao volume (mL) de ácido não neutralizado ($V - V_{\text{eq}}$) multiplicado pela concentração do titulante (i.e. HCl).

A seguinte função gran pode ser determinado para o intervalo da curva:

$$F = (V_0 + V) * 10^{-\text{pH}} \approx (V - V_{\text{eq}}) * [\text{H}^+]$$

Onde:

$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}$$

F = Fator Gran = 0 para $V = V_{\text{eq}}$

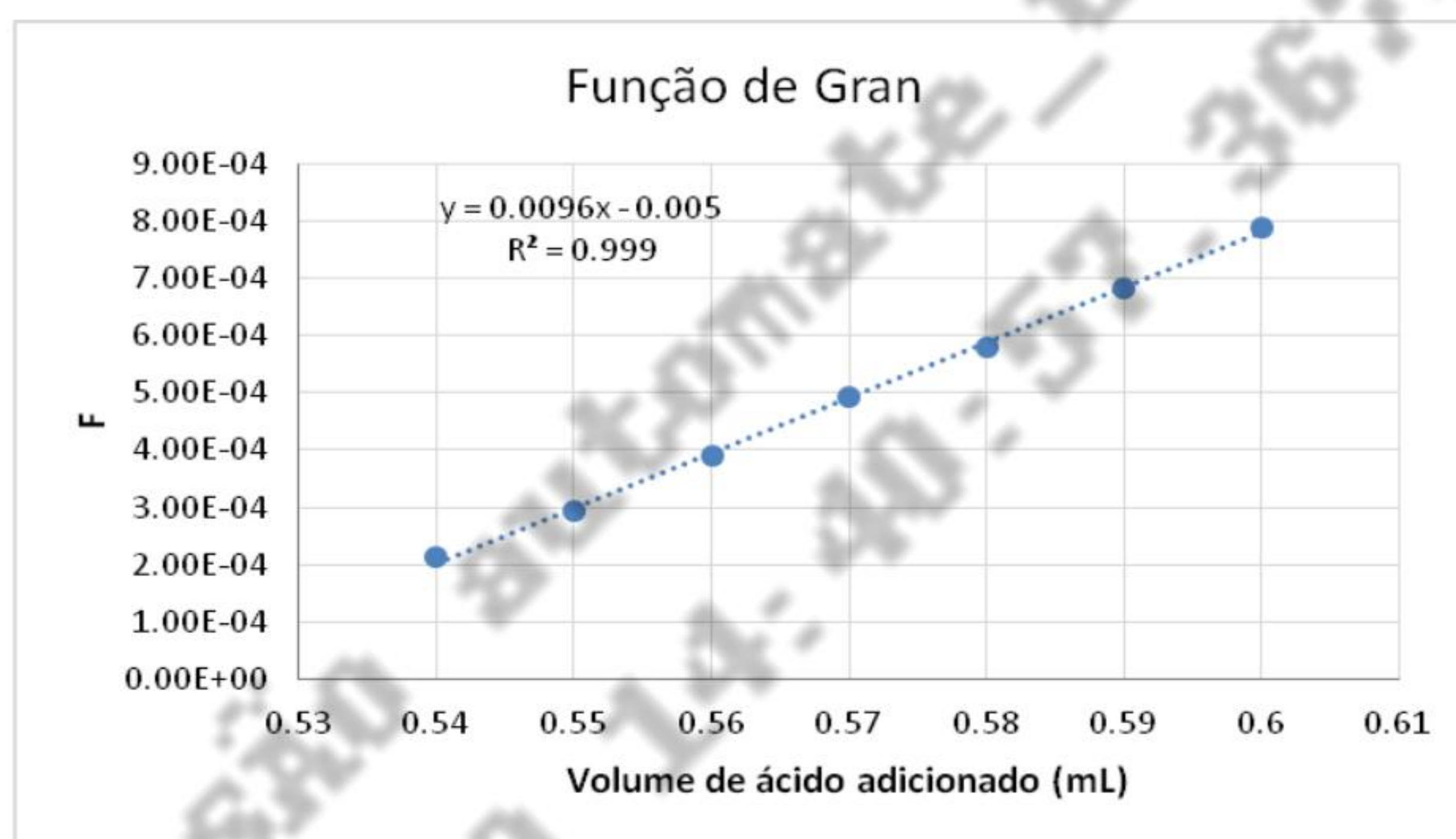
V_0 = Volume da amostra

V = Volume do ácido adicionado

$[\text{H}^+]$ = concentração do ácido forte usado

Elaborado por: Christiene de Matos	e-mail do elaborador: sem e-mail	Revisor: Ursula Mendoza	Última Revisão: 06/10/2014 n° da REV 00	Página: 5
---------------------------------------	-------------------------------------	----------------------------	--	-----------

Deste modo, basta multiplicar o volume gasto de ácido por $10^{-\text{pH}}$ para obter a função de Gran. Com mais 4 ou 5 valores, obtidos após o ponto de equivalência ($\text{pH} \approx 3,8$), é possível traçar a reta correspondente à função de Gran, que é uma regressão linear. A figura 1 mostra o gráfico gerado com base em 7 medidas de pH e volume, citados em um exemplo para análise de alcalinidade em água intersticial na tabela 1. As determinações são mais confiáveis quando os valores obtidos fornecem $r > 0,999$.



Como encontrar o volume no ponto de equivalência, a partir dos dados de F e V? A partir da equação de 1º grau mostrada no gráfico. Se $F = y$ na equação da reta, para $F = 0$, o volume do ácido adicionado na amostra, que intercepta o eixo x, corresponde ao volume de equivalência ->

$$F = \text{Fator Gran} = 0 \text{ para } V = V_{\text{eq.}}$$

Depois do ponto de equivalência, a amostra terá o predomínio de íons H^+ .

Logo, a $[\text{HCl}] \approx [\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}$

$$\text{Alc (mM)} = V_{\text{eq}} \cdot N \cdot 1000 / \text{mL}_{\text{amostra}}$$

Elaborado por: Christiene de Matos	e-mail do elaborador: sem e-mail	Revisor: Ursula Mendoza	Última Revisão: 06/10/2014 n° da REV 00	Página: 6
---------------------------------------	-------------------------------------	----------------------------	--	-----------

Onde:

V = Volume de HCl gasto

N = Normalidade do HCl

Vol da amostra: 2 ml	Data point number	Acid added (ml)	Acid added (ml)	pH	Vo + V	10 [^] (-pH)	F
	1	0,00	0,000	7,51	2,00	3,09E-08	6,18E-08
Escolha dos pontos de regressão: 7 a 13	2	0,25	0,250	5,96	2,25	1,10E-06	2,47E-06
	3	0,20	0,450	5,24	2,45	5,75E-06	1,41E-05
	4	0,07	0,520	4,58	2,52	2,63E-05	6,63E-05
	5	0,02	0,530	4,43	2,53	3,72E-05	9,40E-05
Veq = (x = y-b/a) 0,531	6	0,01	0,540	4,24	2,54	5,75E-05	1,46E-04
	7	0,01	0,550	4,08	2,55	8,32E-05	2,12E-04
	8	0,01	0,560	3,94	2,56	1,15E-04	2,94E-04
	9	0,01	0,570	3,82	2,57	1,51E-04	3,89E-04
Alcalinidade (mM) 2,656	10	0,01	0,580	3,72	2,58	1,91E-04	4,92E-04
	11	0,01	0,590	3,65	2,59	2,24E-04	5,80E-04
	12	0,01	0,600	3,58	2,60	2,63E-04	6,84E-04
	13	0,01	0,610	3,52	2,61	3,02E-04	7,88E-04

6. TROUBLESHOOTING (SOLUÇÃO DE PROBLEMAS)

Checar o protocolo de calibração do pHmetro.

Elaborado por: Christiene de Matos	e-mail do elaborador: sem e-mail	Revisor: Ursula Mendoza	Última Revisão: 06/10/2014 n° da REV 00	Página: 7
---------------------------------------	-------------------------------------	----------------------------	--	-----------

7.REFERÊNCIAS

CARMOUZE. J. P. **O metabolismo dos ecossistemas aquáticos: Fundamentos teóricos, métodos e análises químicas**. São Paulo: Editora Edgard Blucher: FAPESP, 1994.

GRAN, G. **Determination of the equivalent point in potentiometric titrations**. Part II Analyst 77, 661-671.

Em REVISÃO automate - usei
2020-08-19 14:40:57 - 367299

Elaborado por: Christiene de Matos	e-mail do elaborador: sem e-mail	Revisor: Ursula Mendoza	Última Revisão: 06/10/2014 n° da REV 00	Página: 8
---------------------------------------	-------------------------------------	----------------------------	--	-----------