

DESENVOLVIMENTO DE SENSOR DE IMERSÃO PARA TITULAÇÕES FOTOMÉTRICAS

Leonardo de Andrade Vieira¹; Alex Sandro de Freitas Oliveira²; Victor Luís de França Machado³ & Evelton Alves Casartelli⁴

1. Discente do Curso de Química Industrial, ICE/UFRJ; 2. Discente do Curso de Licenciatura em Química, ICE/UFRRJ; 3. Técnico do DEQUIM/ICE/UFRRJ; 4. Professor do DEQUIM/ICHS/UFRRJ.

Palavras-chave: Espectrometria de absorção molecular; diodo emissor de luz; optrodo; titulação fotométrica

Introdução

A espectrometria de absorção molecular na região do ultravioleta e do visível, é uma técnica na qual a radiação eletromagnética é absorvida de determinado comprimento de onda é absorvida por uma espécie molecular. A relação linear que se estabelece entre a concentração da espécie absorvente e a quantidade de energia absorvida, A , absorvância, é representada matematicamente pela Lei de Lambert-Beer, $A = \epsilon \cdot b \cdot C$, Sendo " ϵ " a absortividade molar dada em $\text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{L}$, " b " o caminho óptico em cm, e " C " a concentração em $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, concluindo-se que a absorvância é adimensional (Skoog, et al. 1992). Para que medidas sejam feitas, as amostras, líquidas, são acondicionadas em celas denominadas cubetas, geralmente com 1 cm de caminho óptico, e volume total de 4,5 mL. As medidas são feitas em batelada, onde a absorvância da solução amostra é comparada com a curva de resposta gerada por uma série de soluções de referência com concentrações distintas do analito. Uma aplicação muito interessante, e não muito explorada experimentalmente nos cursos de análise instrumental, é a titulação fotométrica, a qual é mencionada apenas de forma teórica. Realizar uma titulação deste tipo utilizando cubetas, é um processo demorado e trabalhoso. Por outro lado é possível se utilizar um sistema composto de uma bomba peristáltica e de uma cubeta de fluxo contínuo acoplada ao espectrômetro. Contudo esse sistema além de ser caro é muito passivo pois exige muito tempo para se retornar a solução que se encontra no circuito até o frasco reacional e assim estabilizar o sinal de absorvância. Ainda assim, Goddu e Hume (1954), foram os primeiros pesquisadores a apresentar sistematicamente as possibilidades das titulações fotométricas, através da adaptação de um bécher com agitador magnético no compartimento da cela, diretamente no caminho do feixe óptico de um espectrômetro Beckman modelo B. Durante o processo de titulação os efeitos da diluição decorrente da adição do titulante devem

ser compensados através da aplicação de um fator de diluição: $fd = \frac{(V+v)}{V}$ onde $V =$

volume da amostra (mL) e v o volume do titulante. Com o desenvolvimento da eletrônica surgiram espectrômetros digitais e com alto grau de compactação. Alguns, de baixo custo, utilizam diodos emissores de luz como fonte de emissão. Atualmente, no mercado eletrônico, há uma grande variedade de diodos emissores de luz (leds), fotodiodos e fibras ópticas a um preço muito baixo, o que possibilita a utilização destes componentes na fabricação de sistemas voltados para a análise espectrométrica, incluindo sensores de imersão para titulações fotométricas. Tais sensores são inseridos diretamente na solução a ser titulada e a absorvância é lida continuamente após adições sucessivas do titulante. Algumas empresas como Hellma, Radiometer Analytical, Metrohm, entre outras, possuem seus próprios sensores de imersão. Este trabalho apresenta um sensor construído a partir de um micro diodo emissor de luz e de um cabo de fibra óptica plástica acoplada a um espectrômetro de absorção molecular, com aplicação na determinação de ácido ascórbico via titulação de oxirredução com o complexo $\text{Fe}(\text{SCN})^{+2}$ e detecção fotométrica do ponto final.

Metodologia

A metodologia de pesquisa envolveu o uso de um diodo emissor de luz de tecnologia smd ou *surface mounted device* (dispositivo de montagem de superfície), código 0805 (2,0 mm de

comprimento por 1,25 mm de largura e 1,1 mm de altura), com emissão de comprimento de onda de 462 nm, corrente e tensão de operação de 21 mA e 3,2 V (Cromatek, 2009). Cilindros de poliacetal e de poliéster com de 1,2 e 1,5 mm de diâmetro respectivamente, foram usinados em um torno mecânico Manrod, MR301, de forma a acomodar o led smd e um cabo de fibra óptica de 1,5 m marca Smarts. Um disco de polietileno foi usinado de forma a ser acoplado à fibra óptica e ao detector do espectrômetro Femto modelo 600. Desta forma apenas a luz proveniente do sensor é detectada. O caminho óptico entre o led e a fibra óptica no sensor foi de 5,88 mm (medido com paquímetro digital marca Digimess). A alimentação do led foi feita com um suporte para duas pilhas tipo AA, de 1,5 V. Uma vez que o sensor fosse acoplado, todos os ajustes do espectrômetro eram feitos normalmente. Uma solução de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 0,12 mol.L⁻¹ foi padronizada indiretamente pela adição de 50,00 mL NaOH 0,1020 mol.L⁻¹ e separando-se o precipitado de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ por centrifugação e titulando-se 10,00 mL da solução sobrenadante com HCl 0,1012 mol.L⁻¹. A concentração exata determinada por triplicata foi igual a 0,1739 mol.L⁻¹. Exatos 1,00 mL da solução padronizada de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ foram transferidos para balão volumétrico de 100 mL e completados com KSCN 0,2 mol.L⁻¹. Todas as soluções foram preparadas em meio de HNO_3 0,05 mol.L⁻¹. Assim a concentração final do complexo foi igual a $1,739 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹. A absorção máxima do complexo ocorre no comprimento de onda de 460 nm, totalmente compatível com o comprimento de onda do emissor. O procedimento para titulação foi o seguinte: 10,00 mL da solução de $\text{Fe}(\text{SCN})^{+2}$ foram transferidos para bécher de 150 mL, adicionando-se 20,00 mL de água deionizada de forma a cobrir o sensor fotométrico. Volumes de 0,5 mL da solução amostra de vitamina C foram adicionados sucessivamente e a leitura de absorvância anotada. As adições seguiram até que a absorvância permanecesse constante. Foram analisadas amostras comerciais de vitamina C. Para comprimidos efervescentes de 1g, assim como ácido ascórbico PA, um comprimido foi dissolvido em 100 mL de água deionizada previamente fervida e logo após, uma alíquota de 2,00 mL foi transferida para um balão de 50,00mL, sendo esta solução usada como titulante. Para comprimido de 500 mg, 1 comprimido foi dissolvido em água deionizada e transferido quantitativamente para balão de 100,00 mL; uma alíquota de 10,00 mL desta solução foi diluída em balão de 100,00 mL com água deionizada sendo esta solução usada como titulante. Para Vitamina C em gotas de 200 mg/mL, 1,00 mL foi transferido para balão de 100,00 mL e desta solução 10,00 mL foram transferidos para balão de 100,00 mL, sendo esta solução usada como titulante.

Resultados e Discussão

Os resultados obtidos de forma preliminar são apresentados na Tabela 1. As absorvâncias foram corrigidas quanto à diluição.

Tabela 1 – Resultados obtidos para quantidade de ácido ascórbico presente em amostras reais. A e B: comprimidos efervescentes. C: comprimido; D: gotas.

| Amostra | Rótulo | Determinado |
|---------------|--------|-------------|
| Referência 1g | 1 g | 1,01 g |
| A | 1 g | 0,961 g |
| B | 1 g | 0,964 g |
| C | 500 mg | 463 mg |
| D | 200 mg | 205 mg |

Conclusão

A partir dos valores obtidos o método proposto mostrou ser viável. Estão em andamento comparações com o método iodométrico utilizado como referência. O sensor com led smd está passando por processo de miniaturização de forma a poder ser utilizado com menores volumes de solução amostra.

Referências Bibliográficas

CROMATEK, 2009. Características led série 0805. Doc. No 060825-01, Guarulhos, SP, Brasil.

GODDU, R.F. and HUME, D.N. Photometric Titrations. *Analytical Chemistry*, Vol. 26, No. 11, 1740-1746, 1954.

SKOOG, D.A., WEST, D.M. and HOLLER, F.J., 1992. *Fundamentals of Analytical Chemistry*. Saunders College Publishing, 6th Edition, 892 pp.