

APLICAÇÃO DO AÇO AISI 430 COMO ELETRODO INDICADOR EM TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA

M. R. T. SILVA¹, P. F. RIZZINI¹, A. G. NASCIMENTO¹, H. V. NASCIMENTO², M. M. P. SILVA*

¹ Faculdade de São Bernardo do Campo, Departamento de Engenharia Química

² Faculdade de São Bernardo do Campo, Departamento de Química

*E-mail para contato: mauricio.marques@fasb.com.br

RESUMO – A titulação potenciométrica é um método analítico confiável pois é uma técnica mensurável que possui alta repetibilidade. Este procedimento analítico tem sido muito utilizado como alternativa a métodos que fazem uso de indicadores químicos a fim de auxiliar na produção da ciência com desenvolvimento sustentável. O presente trabalho mostra os estudos comparativos de uma titulação convencional que faz uso de indicador visual, com uma titulação potenciométrica que utiliza o aço inoxidável AISI 430 como eletrodo indicador. O eletrodo foi submetido a titulações de neutralização de ácido forte com base forte (ácido clorídrico e hidróxido de sódio) e seus resultados são expressos em gráficos que acompanham a variação de potenciais ao longo da análise. Da mesma forma, foi analisado o perfil gráfico da titulação potenciométrica com o eletrodo passivado em ácido nítrico 40% (v/v) e em ambas as condições o eletrodo apresentou resultados satisfatórios.

1. INTRODUÇÃO

A ciência, desde seus primórdios busca desenvolver materiais e métodos que auxiliem o ser humano no seu dia-a-dia. No início, não havia uma preocupação com resíduos gerados ou com o tempo gasto em uma análise. Contudo, com a industrialização o tempo passou a ser o diferencial nos processos e hoje, para a indústria, tempo é dinheiro. Mas ainda é necessário pensar que reduzir o tempo pode implicar na redução da qualidade. Então, o grande desafio das últimas décadas tem sido reduzir o tempo sem perder a qualidade, ou ainda, reduzir o tempo ganhando qualidade, que se faz o cenário ideal para qualquer processo. Tendo isto em mente foram surgindo eletrodos que pudessem acompanhar as transformações químicas e as variações de energia que ocorrem nas reações. Os eletrodos utilizados no segmento da eletroquímica podem ser divididos em dois grupos: eletrodos de referência e eletrodos indicadores (Harris, 2011).

Eletrodos de referência são os parâmetros dentro da célula eletroquímica para o eletrodo indicador: como o eletrodo de referência tem seu potencial conhecido e constante, é possível calcular o potencial de corrente que passa pelo eletrodo indicador. Os eletrodos de referência mais utilizados são os de hidrogênio, que possui potencial zero e por isso é base para todos os demais eletrodos; os de calomelano saturado (ECS), constituído por cloreto de mercúrio e cloreto de potássio, a 25°C, com potencial de 0,242V em relação ao eletrodo padrão de

hidrogênio; e os de prata, constituídos por um fio de prata e solução de cloreto de prata, saturado a 25°C, com potencial é de 0,222V. Os eletrodos indicadores por sua vez, possuem alteração no potencial de acordo com a concentração da solução em que estão imersos, conforme descrito por Rabockai (1977) e Higson (2009).

Segundo Higson (2009), a titulação potenciométrica, método utilizado neste trabalho, faz o uso de um eletrodo de referência e um indicador e é capaz de medir os potenciais de corrente conforme é dispensado o titulante sobre o titulado, pois a variação da concentração de íons em solução altera o potencial do eletrodo indicador.

Estudos recentes (Terra, et al., 2003; Carvalho, et al., 2011) mostram que o aço inoxidável já é aplicado em análises eletroanalíticas, e têm resultados satisfatórios, estudados por Terra (2004). Ainda são observados os comportamentos de eletrodos quimicamente modificados a fim de aproveitar mais a sua capacidade. A passivação do aço inoxidável é um destes métodos e se baseia na formação de um filme de óxidos na superfície do eletrodo. Este filme, apesar de frágil, diminui a velocidade de corrosão do aço, permitindo maior diversificação do emprego do aço como eletrodo indicador. Uma das formas de passivar o aço inoxidável é utilizar o ácido nítrico, conforme descrito nas normas da ASTM-A967-05.

O eletrodo indicador no presente trabalho foi desenvolvido com uma placa de aço inoxidável AISI 430, que faz parte da família dos ferríticos e é composto por cerca de 17% de cromo, 0,20% de titânio e 0,08% de carbono. Foi submetido a titulações potenciométricas com e sem passivação de ácido nítrico, tendo como referência o eletrodo de calomelano.

2. OBJETIVOS

Verificar a viabilidade do material como eletrodo indicador; avaliar o desempenho em relação ao meio submetido (ácido/básico) e com relação ao tratamento superficial (passivado e não passivado); e avaliar o desempenho relativo a titulação potenciométrica, quando comparado ao método tradicional por indicador químico (fenolftaleína), na determinação do ponto estequiométrico.

3. METODOLOGIA

As placas do aço AISI 430 foram lixadas para realização de limpeza superficial, utilizando lixas de 320, 400 e 600 mesh, respectivamente. Logo após, foram lavadas com água destilada e secas com ar quente. Delimitou-se, com uma fita autoadesiva, uma área de cerca de 4 cm² para contato do eletrodo.

Para os ensaios com eletrodo quimicamente modificado (EQM), utilizou-se solução de ácido nítrico 40% v/v para a passivação do aço, que ocorreu durante 30 minutos. Após esse tempo, as placas foram retiradas da solução de ácido nítrico, e novamente lavadas com água destilada e secas com ar quente.

A titulação foi então realizada em duas condições diferentes: Titulante: NaOH 0,30 mol.L⁻¹ e Titulado: HCl 0,30 mol.L⁻¹ (1ª condição); Titulante: HCl 0,30 mol.L⁻¹ e Titulado: NaOH 0,30 mol.L⁻¹ (2ª condição).

O eletrodo indicador de aço inoxidável AISI 430 foi imerso, juntamente com o eletrodo de referência de calomelano, na solução de titulado na concentração 0,30 mol.L⁻¹ sob agitação. Aguardou-se 20 minutos, para a estabilização do potenciais. Em seguida, iniciou-se a titulação com o titulante na mesma concentração de 0,30 mol.L⁻¹. Fez-se a adição do titulante de 0,5 em

0,5 mL, aguardando-se a estabilização do potencial obtido por cerca de 1 minuto. Próximo ao ponto de equivalência a adição foi feita de 0,2 em 0,2 mL aguardando cerca de 2 minutos para estabilização do potencial. Também realizou-se titulação com indicador de fenolftaleína para todas as condições estudadas, afim de se comparar os resultados obtidos. As análises foram realizadas em quadruplicata para atestar o comportamento observado.

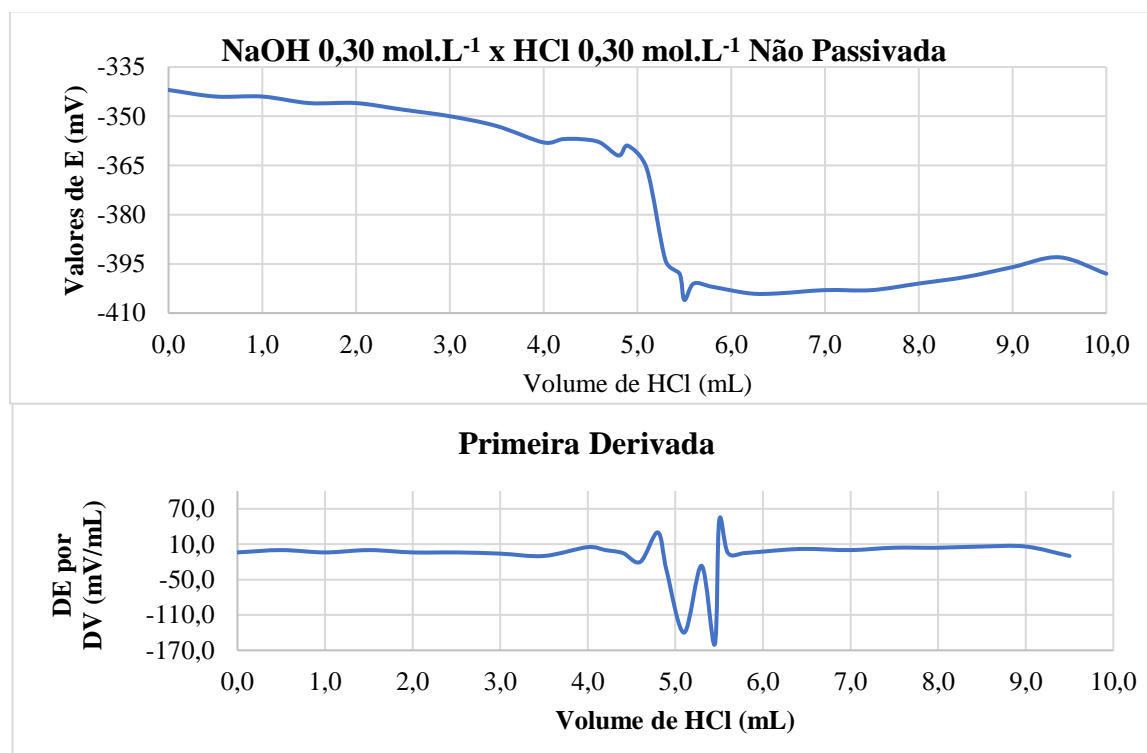
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados obtidos podem ser separados em dois grupos, meio inicial ácido e básico. Nesta separação, há então a comparação entre as placas sem e com tratamento superficial. Em todos os experimentos verificou-se que, na mesma condição, não houve variação no perfil gráfico da titulação e na primeira derivada.

4.1 Titulação em Meio Básico

Na placa não passivada, verifica-se o seguinte perfil expresso na Figura 1. Apesar das variações, na primeira derivada, pode-se verificar um ponto estequiométrico próximo ao obtido pelo método tradicional (aproximadamente 5,0 mL).

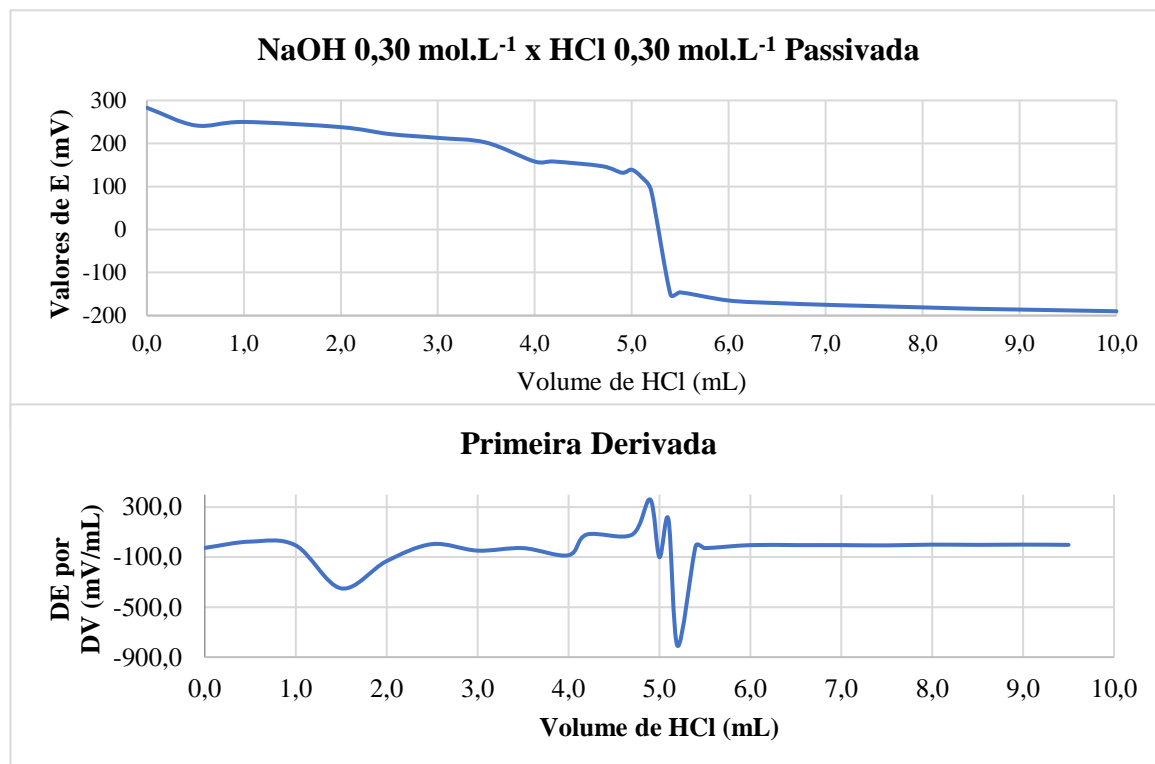
Figura 1 - Curva de titulação de solução NaOH 0,30 mol.L⁻¹ por HCl 0,30 mol.L⁻¹ com aço AISI 430 passivado como eletrodo indicador, seguido da primeira derivada.



Para o mesmo meio, porém passivado, ou seja, com tratamento superficial, nota-se uma menor variação de potenciais, mostrada na Figura 2, permitindo assim um perfil mais próximo

ao encontrado em literatura. Apesar das variações na primeira derivada, o resultado do ponto estequiométrico se fez em valor semelhante ao da titulação convencional (aproximadamente 5,0 mL).

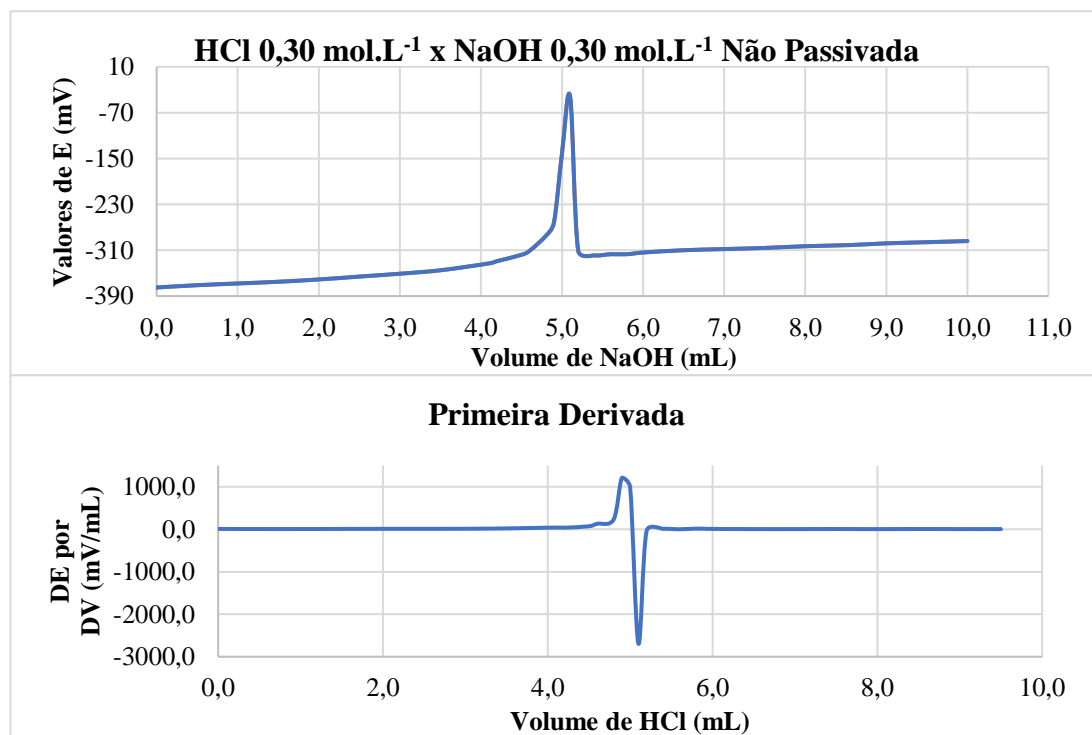
Figura 2 - Curva de titulação de solução NaOH 0,30 mol.L⁻¹ por HCl 0,30 mol.L⁻¹ com aço AISI 430 passivado como eletrodo indicador, seguido da primeira derivada.



4.2 Titulação em Meio Ácido

O perfil exposto pela placa não passivada, Figura 3, não é convencional ao perfil da titulação potenciométrica; no entanto, o resultado obtido do ponto de equivalência foi próximo ao da titulação ácido x base realizada com indicadores (aproximadamente 5,0 mL).

Figura 3 - Titulação de solução HCl 0,30 mol.L⁻¹ por NaOH 0,30 mol.L⁻¹ com aço AISI 430 não passivado como eletrodo indicador, seguido da primeira derivada.



Na placa passivada o perfil gráfico, Figura 4, volta ao padrão com variações de potenciais no final do processo. Em sua primeira derivada, Figura 5, pode-se verificar facilmente o ponto estequiométrico equivalente ao encontrado na titulação tradicional (aproximadamente 5,0 mL).

Figura 4 - Titulação de solução HCl 0,30 mol.L⁻¹ por NaOH 0,30 mol.L⁻¹ com aço AISI 430 passivado como eletrodo indicador, seguido da primeira derivada.

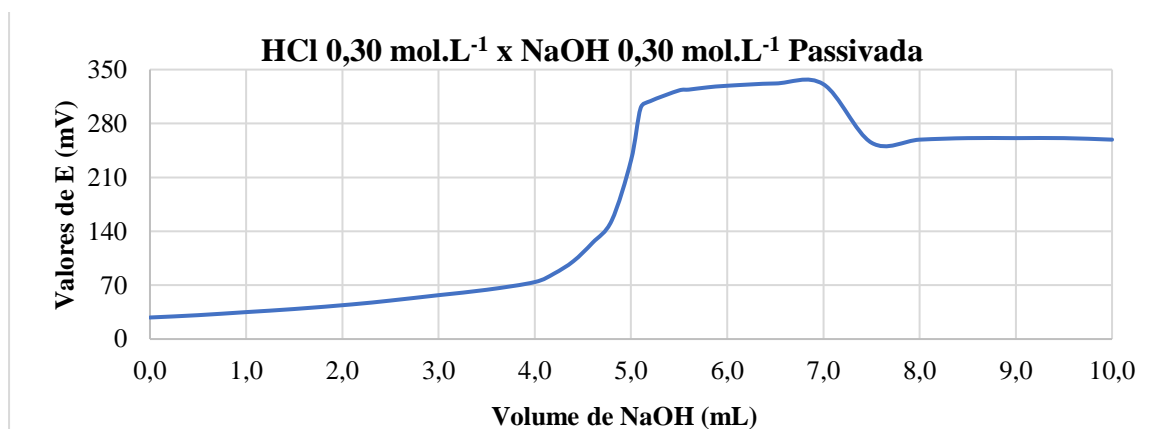
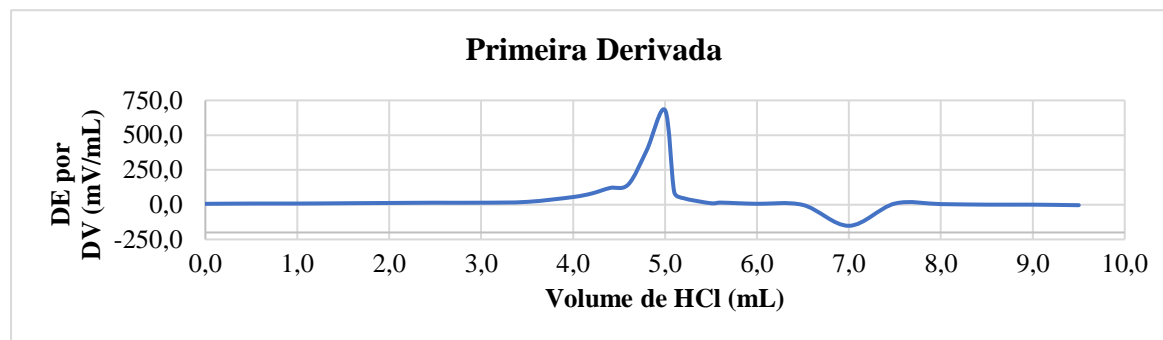


Figura 5 – 1ª derivada da titulação de solução HCl 0,30 mol.L⁻¹ por NaOH 0,30 mol.L⁻¹ com aço AISI 430 passivado como eletrodo indicador, seguido da primeira derivada.



5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os experimentos mostraram a possibilidade da utilização do aço inoxidável AISI 430 como eletrodo indicador em titulações potenciométrica, obtendo pontos de equivalência próximos aos das titulações convencionais. As condições que tiveram a curva de titulação mais próximas as encontradas em literatura foram as iniciadas em meio básico, apresentando menor variação de potenciais.

6. REFERÊNCIAS

- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **A967 / A967M-13**: Standard Specification for Chemical Passivation Treatments for Stainless Steel Parts. West Conshohocken, 2007.
- HARRIS, D. *Explorando a química analítica*. Ed. 4. Rio de Janeiro: Editora LTC, 2011. 550 p.
- HIGSON, S. *Química analítica*. Ed. 1. São Paulo: Editora McGraw-Hill, 2009. 452 p.
- RABOCKAI, T. *Eletroquímica: Iônica e Eletródica*. ED. 2. São Paulo: Universidade de São Paulo, 1977. 102 p.
- TERRA, L. H.; TORRES, N.; AGOSTINHO, S. M. L. Construção e Aplicação de Eletrodo de Aço Inoxidável UNS S31254 Como Eletrodo Indicador em Titulações Condutimétricas. *Química Nova*. São Paulo, n. 1, v. 26, p. 21-24, 2003.
- CARVALHO, B. R.; CUNHA, D. A.; UTCHUK, V. F. S.; AGOSTINHO, S. M. L.; SILVA, M. M. P. Titulação Potenciométrica Ácido-Base: Utilização do Aço AISI 304 Previamente Passivado Como Eletrodo Indicador. In: *34ª RA – SBQ*, 2011.
- TERRA, L. H. *Estudo do Aço Inoxidável Especial UNS S31254 Visando seu Emprego em Técnicas Eletroanalíticas*. 2004. 131 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004.