UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

**DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE DE SOLUBILIDADE DO
AZOTETO DE PRATA**

Fernanda Tomé Braz

Dissertação de mestrado

Orientador: Dr. Roberto Tokoro

SÃO PAULO

2002

2287.
241.

DEDALUS - Acervo - CQ

30100004869

Ficha Catalográfica

Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

Braz, Fernanda Tomé
B827d Determinação da constante de solubilidade do azoteto de
prata / Fernanda Tomé Braz. -- São Paulo, 2002.
83p.

Dissertação (mestrado) - Instituto de Química da Universidade
de São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador: Tokoro, Roberto

1. Metrologia química 2. Espectroscopia por absorção
atômica 3. Potenciometria : Química analítica I. T. II.
Tokoro, Roberto, orientador.

540.287 CDD

“Determinação da Constante de Solubilidade do Azoteto de Prata”

FERNANDA TOMÉ BRAZ

Dissertação de Mestrado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Química – Área: Química Analítica.

Aprovada por:

Prof. Dr. ROBERTO TOKORO
IQ – USP
(Orientador e Presidente)

Prof. Dr. JORGE CESAR MASINI
IQ – USP

Profa. Dra. QUEENIE SIU HANG CHUI
Universidade São Francisco

SÃO PAULO
26 DE JULHO 2002.

SUMÁRIO

GLOSSÁRIO.....	i
RESUMO.....	ii
ABSTRACT.....	iii
1 – INTRODUÇÃO.....	1
1.1 – Solubilidade.....	2
1.2 – O ânion azoteto.....	5
1.3 – O cátion prata.....	8
1.4 – Alguns aspectos da Espectrometria de Absorção Atômica.....	10
1.5 – Alguns aspectos da Potenciometria.....	14
1.6 – Objetivos do trabalho	16
 2 – PARTE EXPERIMENTAL.....	 17
2.1 – Reagentes e soluções.....	18
2.2 - Instrumentação.....	20
2.3 – Procedimentos experimentais.....	22
2.3.1 – Precipitação do azoteto de prata.....	22
2.3.2 – Preparação da solução saturada de azoteto de prata.....	26
2.3.3 – Otimização do Espectrômetro de Absorção Atômica com Chama.....	28
2.3.4 – Otimização Potenciométrica.....	30
2.3.5 – Hidrólise.....	33

3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	35
3.1 – Determinação da concentração de prata por FAAS.....	36
3.1.1 - Estudo da influência da velocidade de precipitação.....	41
3.1.2 – Fontes de incerteza por FAAS.....	44
3.2 – Determinação da concentração de prata por Potenciometria.....	49
3.2.1 – Pré – tratamento do eletrodo de trabalho.....	52
3.2.2 – Relação entre tamanho de partícula e solubilidade via Potenciometria.....	59
3.2.3 – Fontes de incerteza por Potenciometria.....	61
3.3 – Influência da hidrólise.....	63
3.4 – Cálculos da constante de solubilidade.....	67
4 – CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	69
4.1 – Conclusões gerais.....	70
4.2 – Perspectivas de trabalhos.....	72
5 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	73
6 – APÊNDICE.....	80
APÊNDICE A: Teste F.....	81
APÊNDICE B: Teste T.....	82
7- CURRICULUM VITAE.....	83

Dedico este trabalho à minha
mãe com todo amor e
carinho

Dedico também ao Luciano
pela paciência e
compreensão

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Prof. Dr. Roberto Tokoro pela orientação, amizade e dedicação na orientação deste trabalho.

À Profa. Dra. Claudia Giovedi por me incentivar e pela co-orientação deste trabalho.

Aos Profs. Drs. Mauro Bertotti, Queenie S. Chui, Elisabeth de Oliveria, Pedro V. de Oliveira, professores do Instituto de Química que me auxiliaram.

Aos amigos do laboratório: Alexandra, Audrei, Denise, Dennys, José Roberto, Luis, Renato, Tiago, Thiago e Vânia pela amizade, companherismo e incentivo.

Aos meus Professores e colegas de graduação por tudo que passamos.

Aos meus familiares e amigos pelo suporte emocional.

À todos que de alguma forma ajudaram na realização deste trabalho.

À FAPESP pelo apoio financeiro.

GLOSSÁRIO

E = potencial

E° = potencial padrão

ΔG° = variação de energia livre padrão

ΔH° = variação de entalpia padrão

ΔS° = variação de entropia padrão

R = constante real dos gases

F = constante de Faraday

log = logarítimo

n = número de elétrons

K_{eq} = constante de equilíbrio

pH = antilog da concentração hidrogenionica

pK = antilog da constante de dissociação

V = volts

mV = milivolts

L = litros

mL = mililitros

min = minutos

psig = unidade de pressão

K_s = constante de solubilidade

K_f = constante de formação

AAS = Espectrometria de Absorção Atômica

FAAS = Espectrometria de Absorção Atômica com Chama

ETAAS = Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização Eletrotérmica

T = temperatura

μg = micrograma

Å = angstrom

AZT =

CS 85 = sigla de um composto de azoteto

AIDS =

ARC = complexo relacionado à AIDS

[Ag] = concentração de prata em mol L⁻¹

NIST = National Institute of Standard and Technology

RESUMO

A constante de solubilidade do azoteto de prata, AgN_3 , foi avaliada por meio da sua solubilidade em água. A concentração de prata foi determinada em solução saturada de azoteto de prata a 25°C utilizando a técnica de Espectrometria de Absorção Atômica com Chama obtendo-se um valor de $(2,7 \pm 0,2) \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ com 95% de confiança. A concentração de prata foi também determinada pela técnica Potenciométrica utilizando eletrodo de prata metálica tratado previamente com solução saturada diluída de AgN_3 e a solubilidade obtida foi de $(2,43 \pm 0,09) \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ com 95% de confiança. As constantes de solubilidade calculadas pela equação $K_s = (\text{solubilidade})^2$ foram $(7,3 \pm 0,1) \times 10^{-10} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}$ por Espectrometria de Absorção Atômica com Chama e $(5,9 \pm 0,1) \times 10^{-10} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}$ por Potenciometria. Esses valores de constante de solubilidade estão vinculados ao tamanho da partícula do precipitado de $(27 \pm 2) \mu\text{m}$.

O grau de hidrólise do ânion azoteto foi avaliado medindo-se a variação de pH da água antes e após a saturação com o precipitado de azoteto de prata. A variação foi avaliada em $(1,2 \pm 0,6) \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ em relação à concentração de hidroxila liberada pela protonação do azoteto, valor este que se situou abaixo da variação da incerteza avaliada na solubilidade, razão pela qual não teve influência significativa ($<0,5\%$).

ABSTRACT

The solubility constant of the silver azide, AgN_3 , was determined through its solubility in water. The concentration of silver was determined by a saturated solution of silver azide at 25 °C with the Flame Atomic Absorption Spectrometer having a value of $(2,7 \pm 0,2) \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ with 95% of confidence. The concentration of silver was determined also by Potenciometric technical with an electrode of metallic silver previously treated with a saturated solution diluted of silver azide and the solubility obtained was $(2,43 \pm 0,09) \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ with 95% of confidence. The solubility constant calculated by the equation $K_s = (\text{solubility})^2$ were $(7,3 \pm 0,4) \times 10^{-10} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}$ by FAAS and $(5,9 \pm 0,4) \times 10^{-10} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}$ by Potenciometry. These values of solubility constants are connected with the size of the precipitate of the $(27 \pm 2) \mu\text{m}$.

The hidrolisys degree of the anion azide was determined trough the measuring of pH of pure water and pH after the saturation of water with the precipitate of silver azide. The variation was determined was $(1,2 \pm 0,6) \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ in terms of the concentration of hydroxyl liberated trough the protonation of azide. This value was lower than the uncertainty associated with the solubility of AgN_3 . In this way it was not taken in account ($<0,5\%$).

1 - INTRODUÇÃO

1.1 -Solubilidade

A constante de solubilidade está relacionada ao equilíbrio entre um sólido iônico pouco solúvel e seus íons em uma solução aquosa saturada a uma dada temperatura, em que depende do estado cristalino do precipitado, do estado de hidratação, do estado de perfeição, solvente, força iônica, temperatura, pressão, campo magnético, campo elétrico e campo gravitacional⁽¹⁻⁵⁾.

A precipitação, levando em consideração as recomendações da literatura, de modo geral, deve ser conduzida com soluções diluídas, sob agitação, temperatura adequada, com tempo de maturação adequado, filtração, lavagem com solução apropriada, secagem do precipitado a temperatura controlada e o precipitado obtido acondicionado convenientemente ao abrigo da luz⁽¹⁾.

A determinação da constante de solubilidade pode ser executada de várias formas; uma delas é a obtenção de solução saturada, com corpo de chão, pela agitação de excesso de sólido num solvente a temperatura constante por um período prolongado com o intuito de assegurar que o equilíbrio foi atingido. A solubilidade é determinada pela quantidade de íons presentes em equilíbrio no sobrenadante da solução.

A solubilidade maior de pequenos cristais não representa condição de equilíbrio, todavia, os valores de constante de solubilidade sempre se referem à condição de equilíbrio com cristais de tamanhos diferentes. Excluir por completo a rugosidade na superfície, o pó e outras fontes de partículas diminutas que serviriam para desencadear um precipitado é praticamente impossível. A relação entre solubilidade e tamanho de partícula indica que a maior solubilidade ocorre apenas em cristais muito pequenos⁽³⁻⁶⁾. Entretanto, surge a questão a respeito de como se inicia a precipitação.

Os efeitos de superfície de um precipitado em relação à solubilidade são conhecidos de forma empírica em que o aumento da superfície de um sólido, por exemplo, facilita muitas reações, permitindo que o equilíbrio seja alcançado mais rapidamente (efeito cinético). A maior ou menor extensão de uma superfície, pode afetar as relações de equilíbrio entre elas. Muitos sólidos, somente por apresentarem uma grande superfície, apresentam efeitos como a adsorção.

O efeito da variação da superfície do precipitado é interessante de ser verificado e a equação de Kelvin ampliada mostra o efeito da superfície na constante de equilíbrio em que o resultado obtido é independente do raio da partícula, ou da forma da partícula. É difícil determinar a superfície total da amostra a partir do raio da partícula⁽⁷⁾.

A adsorção de íons de cargas opostas ao precipitado formado é favorecida em precipitados com áreas superficiais menores. Importante é a maturação de Ostwald, em que, em uma solução saturada o seu corpo de chão apresenta cristais de diferentes tamanhos e deixando-se o sistema em repouso e à temperatura constante, observa-se o desaparecimento progressivo dos cristais menores e um crescimento dos cristais maiores. A formação rápida de precipitados leva à precipitação de substâncias normalmente solúveis. Em temperaturas elevadas o precipitado é submetido a recristalizações cujo objetivo é a eliminação de impurezas ocluídas ou coprecipitadas.

O efeito da área superficial torna-se importante na constante de equilíbrio em sólidos na presença de suas soluções (equilíbrio de solubilidade).

A teoria de Becker- Doering (1935) amplia o conceito para a solubilidade e tamanho da partícula sólida em que o logaritmo da solubilidade deve variar diretamente com a área superficial do sólido e inversamente com a densidade e o raio da partícula⁽³⁾. Segundo GUENTHER⁽⁶⁾ isso significa que uma solubilidade maior de pequenos cristais não representa condição de equilíbrio para quantidades macroscópicas de sólido.

Uma substância de grande área efetiva deveria demonstrar uma pronunciada dependência na solubilidade do tamanho da partícula. Um notável aumento na solubilidade ocorre somente em partículas de raio pequeno. A superfície de tensão é uma medida da tendência de um sólido finamente dividido a diminuir sua área efetiva pelo aumento maior do tamanho da partícula. Esta tendência é refletida em um aumento de solubilidade para partículas de menor tamanho. A área efetiva, ou seja, a rugosidade na superfície é um fator determinante na medição de solubilidade^(6,7).

Os precipitados de grande área efetiva mostram um grande rol de solubilidade com tamanhos de partículas de pequena tensão superficial (tal como cloreto de prata)⁽³⁾.

O tamanho da partícula de um precipitado, de acordo com Von Weimarn, aumenta com o aumento da solubilidade e com a diminuição da concentração dos reagentes⁽⁸⁾. Este fenômeno pode ser explicado pela área de contato efetiva com o solvente, ou seja, a área de contato não necessariamente tem que ser lisa podendo, todavia, apresentar rugosidades que fazem com que a solubilidade seja maior em partículas aparentemente maiores.

1.2 - O ânion azoteto, N_3^-

A síntese do composto orgânico fenilazida realizada por Griess⁽⁹⁾ em 1866, marcou o início dos estudos sobre a química do grupamento azido. Através deste trabalho, muitos sais inorgânicos derivados do ácido azotídrico foram preparados e caracterizados por Curtius em 1890⁽¹⁰⁾, destacando-se a alta explosividade observada para estes compostos com metais pesados. O azoteto, N_3^- , vem sendo estudado desde a década de 50 no Instituto de Química – USP/SP por SENISE⁽¹¹⁾ e teve um grande impulso posteriormente com os trabalhos de NEVES⁽¹²⁾.

O azoteto apresenta grande capacidade de atuar como agente complexante assemelhando-se ao íon tiocianato⁽¹³⁾. Os íons azoteto e tiocianato apresentam a mesma configuração eletrônica externa por isso são chamados de isostéricos. Este termo também é aplicável a radicais químicos ou a grupos de átomos em que pares de elétrons estão unidos em comum. O isosterismo dos íons tiocianato e azoteto aplicam-se também a compostos derivados e devem apresentar similaridades marcantes nas propriedades físicas sendo assim, o Fe (III) forma um complexo de coloração vermelha com tiocianato e com azoteto⁽¹⁴⁻¹⁶⁾.

O azoteto apresenta característica semelhante ao cloreto sendo denominado de pseudo – haleto que são definidos como qualquer agregado químico univalente, composto de dois ou mais átomos eletronegativos. O azoteto não se forma no estado livre $(\text{N}_3)_2$ características de alguns halogênios como cloro, bromo e do tiocianogênio $(\text{SCN})_2$. Apresenta grande afinidade por metais como a prata, chumbo e mercúrio (I) formando sais pouco solúveis em meio aquoso. O precipitado de azoteto de prata é solúvel em amônia⁽¹⁷⁻¹⁹⁾ formando complexo diaminprata, dissolvendo o precipitado ($K_f = 1,5 \times 10^7 \text{ mol}^{-2} \text{ L}^2$)⁽²⁾ e formando complexos⁽²⁰⁾.

O ânion azoteto combina-se com o cátion hidrogênio formando o ácido azotídrico, HN_3 , o qual assemelha-se do ponto de vista de óxido – redução ao ácido

nítrico atuando como um poderoso agente oxidante. A literatura^(18,20,21) cita a formação de “água – régia” pela mistura adequada de HCl + HN₃ chegando a dissolver ouro.

A redução eletroquímica do HN₃ conduz à formação do íon amônio segundo a reação:

O HN₃ também pode atuar como forte agente redutor com formação de nitrogênio na presença de nitrito em meio ácido^(19,22). O azoteto reage com HNO₂ para liberar a nitrosil azida intermediária na qual rapidamente se decompõe para liberar N₂ e N₂O como mostra a equação abaixo^(21, 23):

O ácido azotídrico é um dos poucos exemplos de compostos em que o estado de oxidação é fracionário (-1/3) formalmente. Pode-se pensar que um nitrogênio é -1 e os outros dois estão no estado zero de oxidação.

O ácido azotídrico e seus sais apresentam toxicidade semelhante à do ácido cianídrico^(25,26) atuando no sistema nervoso central humano de maneira letal. Concentrações no ar maiores que 5,0 x 10⁻⁴ mg L⁻¹ produz intoxicação que algumas vezes não são aparentes até o dia posterior à exposição. A alta pressão de vapor do ácido azotídrico acentua sua periculosidade e nenhum caso mais sério foi documentado. O principal efeito fisiológico é a diminuição da pressão arterial com o aumento nos batimentos cardíacos e respiração. Pensa-se que o ácido azotídrico interfere no processo de oxi – redução do corpo humano. Podem acontecer irritação nos olhos e nariz, dor de cabeça, enfraquecimento e tonturas. Apesar de todos esses efeitos não há evidências de que o ácido azotídrico seja acumulativo^(20, 27, 28).

Relativo à propriedade ácido – base, o azoteto é um ânion que pode ser protonado fornecendo o ácido azotídrico fraco, assemelhando-se ao ácido acético apresentando, o valor da constante de dissociação igual a $1,8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pK} = 4,617$)⁽²¹⁾. A literatura cita a formação de solução tampão quando há mistura do ácido azotídrico e seu par conjugado, o azoteto, semelhante ao tampão ácido acético/acetato^(13,16). O azoteto de sódio em meio aquoso sofre hidrólise em pequena proporção, liberando hidroxila e ácido azotídrico. O fenômeno da hidrólise pode se acentuar caso ocorra perda contínua do HN_3 por volatilização.

O ácido azotídrico, HN_3 , não corrói materiais como vidro, aço inox, alumínio, estanho, chumbo, titânio, prata e ouro. A aplicação do ânion azoteto inclui a formação de fulminatos com metais pesados atuando como espoleta explosiva cuja reação é deflagrada pela concussão mecânica⁽¹⁶⁾. Uma aplicação recente é a utilização em sistemas automotivos de airbag^(29,30) em que o azoteto é utilizado com gerador de gás de N_2 ou propelentes que são gerados pelo impacto da colisão⁽³¹⁾. Fato conhecido por ser útil na redução de fatalidades e danos em acidentes automobilísticos. Outra aplicação extensiva para o composto contendo o ânion azoteto, envolve os processos bioquímicos em que o azoteto atua como inibidor enzimático e interagindo com a hemoglobina e com compostos proteicos específicos. O crescente interesse na área bioquímica se reflete nos compostos de azidonucleosídeos (exemplo, AZT e CS85) que têm recebido atenção para o tratamento da AIDS e ARC (complexo relacionado à AIDS)⁽³²⁾.

1.3 – O cátion prata, Ag^+

A prata é um dos poucos metais em estado livre na natureza. A prata metálica é leve e maleável⁽³³⁾, não é hidrolisada facilmente em meio aquoso devido à sua constante de solubilidade com a hidroxila ser alta^(25, 33, 34).

O sal de nitrato de prata é um sal extremamente destrutivo ao tecido humano. Em contato com a pele o cátion prata é reduzido à prata metálica deixando uma mancha negra que é removida com o tempo.

A prata é utilizada muito extensivamente em uma variedade de produtos científicos e comerciais, como por exemplo: para fazer filmes e papéis fotográficos; na fabricação de jóias em que é usualmente misturada com cobre para enrijecer e dar mais durabilidade à jóia. Um de seus usos mais comuns é em consultórios dentários em que a prata é utilizada para preencher obturações utilizando amalgama de prata. Dentre os metais a prata é o melhor condutor de eletricidade e calor e extensivamente utilizada em manufaturas de equipamentos eletrônicos de alta qualidade.

A prata metálica foi utilizada como eletrodo de trabalho na determinação potenciométrica de prata em virtude do par Ag^+/Ag ser reversível.

A determinação de prata pode sofrer interferências de brometos, cromatos, iodatos, iodetos, permanganatos, tungstatos, cloretos e azotetos por reagirem com o cátion prata formando precipitados. O grande excesso de alumínio ou ácidos minerais pode suprimir o sinal da prata. Uma solução de ácido acético pode aumentar a sensibilidade da prata devido ao efeito do solvente orgânico.

A escolha do cátion prata para ser analisado na determinação da constante de solubilidade fundamentou-se na pequena solubilidade do azoteto de prata em meio aquoso. A concentração de prata, aproximadamente $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, na solução saturada

de azoteto de prata é também detectável pelas técnicas de Espectrometria de Absorção Atômica com Chama. Outros metais do grupo que também precipitam com azoteto formando sais pouco solúveis são o chumbo, $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$, e o mercúrio (I), $(\text{Hg}_2(\text{N}_3)_2)$. O precipitado de mercúrio é bem menos solúvel que o de prata e a sua determinação por FAAS é mais trabalhosa, pois requer geração de hidretos⁽³⁵⁾. Já, o precipitado de azoteto de chumbo apresenta uma solubilidade ligeiramente maior que o azoteto de prata o que permitiria a sua determinação por FAAS e Potenciometria.

O precipitado de azoteto de prata seco é altamente explosivo em contato mecânico. Em decorrência disto, o azoteto de prata deve ser manuseado com extremo cuidado, em meio aquoso e com espátulas de plástico ou de madeira, pois em contato com espátula metálica pode ocasionar explosões.

1.4 - Alguns aspectos da Espectrometria de Absorção Atômica com Chama

O princípio fundamental da Espectrometria de Absorção Atômica, AAS, envolve a medição da absorção da radiação eletromagnética, proveniente de uma fonte de radiação primária, por átomos gasosos cujo elétron do estado fundamental é excitado ao primeiro nível superior. Cessada a excitação o elétron perde energia em várias formas inclusive na forma radiante e esta é característica de cada elemento. A Espectrometria de Absorção Atômica utiliza esse fenômeno seletivo para a determinação quantitativa de elementos metálicos em uma ampla variedade de amostras, tais como, materiais biológicos, ambientais, alimentícios, geológicos, tecnológicos, etc, contendo várias misturas de metais.

A Espectrometria de Absorção Atômica se divide basicamente em duas técnicas principais: a Espectrometria de Absorção Atômica com Chama que é a técnica mais utilizada para análises elementares em níveis de mg L^{-1} (utilizada no presente trabalho) e Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização Eletrotérmica, ETAAS, (empregando-se, Forno de Grafite) é utilizada para determinações de baixas concentrações na ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$.

Em 1955, o pesquisador Alan Walsh descobriu que a maioria dos átomos livres presentes nas chamas usadas normalmente encontram-se no estado fundamental, e portanto, em condições de absorver energia de magnitude apropriada emitida pela fonte⁽³⁵⁾ do mesmo elemento, conferindo grande sensibilidade ao método.

O Espectrômetro de Absorção Atômica compreende basicamente uma fonte de energia radiante, um atomizador, um monocromador e um detector, figura 1.

Figura 1: Esquema de um AAS com chama.

A fonte de radiação promove a excitação do elétron dos elementos capazes de emitir radiação eletromagnética nas regiões do visível e do ultravioleta do espectro magnético. As fontes de radiação podem ser de três tipos: lâmpada de cátodo oco (mais comum e utilizada no presente trabalho), fontes de espectro contínuo, lâmpadas de descarga sem eletrodos e fonte de hélio.

A lâmpada de cátodo oco é construída em tubo de vidro preenchida com gás inerte (argônio), em que em uma das extremidades posicionam-se eletrodos (cátodo feito com o próprio metal de interesse e ânodo constituído por zircônio ou tungstênio) e na outra extremidade posiciona-se uma janela transparente ao comprimento de onda de interesse (janela de quartzo). Aos eletrodos é aplicada uma variação de potencial de tal modo que o polo positivo é aplicado ao cátodo em que os elétrons são excitados ao estado fundamental superior e o átomo assim excitado deixa o miolo metálico atravessa uma camada plasmática e atingindo a região mais fria, o elétron volta ao estado inicial de origem emitindo radiação de frequência própria e o átomo volta ao estado metálico na parede interna do cátodo oco, conferindo uma superfície espelhada ao mesmo.

A chama exerce papel químico fundamental de redutor durante a sua combustão, fornecendo elétrons ao cátion e, assim, tornando-o em átomo. Quando a solução é atomizada na chama de alta temperatura, o solvente é evaporado, o sal é vaporizado e os cátions gasosos são reduzidos em átomos neutros.

A absorção atômica ocorre quando os átomos introduzidos na chama recebem a incidência da energia radiante de frequência correspondente da lâmpada de cátodo oco e o elétron no estado fundamental é excitado ao estado superior fundamental.

O monocromador separa a linha espectral de interesse das outras linhas emitidas pela fonte de radiação, através de uma fenda que seleciona apenas o comprimento de onda desejado.

Os detectores geralmente são células fotomultiplicadoras que consiste de um sistema compacto sensível à luz que a transforma em sinais elétricos que são amplificados e registrados.

A absorção de energia está relacionada com a concentração da amostra pela lei de Lambert – Beer^(1, 2, 35) pela parte complementar da energia radiante, isto é, pela parte que é absorvida e não pela transmitida.

A técnica de FAAS é uma técnica de determinação indireta de concentração, em que a intensidade da energia radiante é relacionada com a concentração do analito de interesse pela curva de calibração. A construção da curva de calibração é executada utilizando soluções padrão do analito e se mede a respectivas absorbâncias e conforme a lei de Beer deve fornecer uma reta.

A faixa de trabalho de prata para a construção de uma curva de calibração linear é de aproximadamente $3,7 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de prata em soluções aquosas. A sensibilidade da prata por FAAS é cerca de $5,6 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ para 1% de absorção em chama ar – acetileno. Uma solução padrão de prata contendo $3,7 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ tipicamente apresenta uma absorção de 0,3 unidades de absorbância no equipamento da Perkin Elmer 403. Em chamas de acetileno – óxido nítrico, a prata apresenta uma sensibilidade de $1,8 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ para 1% de absorção devido à elevada temperatura desta chama.

A solução de prata na análise por Espectrometria de Absorção Atômica com Chama ar – acetileno deve ser extremamente diluída devido à formação do acetileno de prata. Este composto pode provocar explosões quando em concentrações mais elevadas, portanto o cuidado deve ser extremo. Ao finalizar a determinação de prata a câmara de nebulização deve ser lavada por meio da aspiração de água pura por

aproximadamente 20 minutos para certificar-se que este composto não ficou aderido nas paredes do nebulizador.

A escolha desta técnica para a determinação da concentração de prata no sobrenadante da solução saturada de azoteto de prata em meio aquoso baseou-se na grande seletividade, da sensibilidade do método e principalmente por ser uma técnica simples em que o ânion não interfere.

Há na literatura⁽³⁶⁾ recentes trabalhos de determinação de azotetos metálicos utilizando a técnica de Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização Eletrotérmica (ETAAS), em que o mecanismo de evaporação é usado como interpretação quantitativa da cinética e do mecanismo térmico.

1.5 - Alguns aspectos da Potenciometria

As medições potenciométricas de soluções contendo concentrações iônicas requerem um desenvolvimento termodinâmico e eletroquímico do fenômeno. O trabalho de J. Willard Gibbs em 1870 mostrou o fundamento potenciométrico⁽³⁷⁾. Os trabalhos de Walter Nernst^(22,37,38) para sistemas químicos em equilíbrio evidenciaram a relação matemática entre o potencial do eletrodo e a concentração do cátion das soluções em que o eletrodo está em contato e em equilíbrio.

As medições potenciométricas são baseadas na relação termodinâmica

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - \Delta S^{\circ}T = -nFE^{\circ} = -(RT/nF)\ln K$$

e a equação de Nernst relaciona potencial com a concentração da espécie eletroativa quando as duas formas, oxidada e reduzida, estão em equilíbrio.

$$E = E^{\circ}_{\text{red/ox}} - \frac{(RT)}{nF} \ln \frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}]}$$

As medições potenciométricas, freqüentemente, são aplicadas como meio de detecção do ponto final em titulações potenciométricas com vantagens sobre outros métodos de detecção de ponto final de uma reação estequiométrica.

A determinação potenciométrica do íon azoteto vem sendo utilizada por titulação potenciométrica do seu ácido após a oxidação por nitrito⁽³⁴⁾. Determinações de constantes de equilíbrio também vêm sendo utilizadas. A utilização de eletrodos de íons seletivos é um método bem conhecido pela Potenciometria⁽³⁹⁻⁴¹⁾ no qual permite a medição direta dos íons com alta sensibilidade inclusive na determinação de produtos de solubilidade⁽⁴¹⁾. Há na literatura determinações de azotetos com eletrodo seletivo de

$\text{Ag}/\text{AgN}_3^{(39-42)}$ e também determinação amperométrica de azoteto utilizando eletrodo rotatório de platina com limite de detecção de $10^{-4} \text{ mol L}^{-1(43)}$.

O presente trabalho procura determinar a concentração do cátion prata, Ag^+ , em equilíbrio no sobrenadante da solução saturada de AgN_3 . Em virtude da prata metálica estabelecer equilíbrio redox com o cátion prata, a potenciometria se apresenta como método viável. A montagem da célula eletroquímica é relativamente simples composto de um eletrodo referencial Ag/AgCl , eletrodo de trabalho de prata metálica previamente tratado e um Potenciômetro.

1.6 - Objetivos do trabalho

O objetivo do trabalho consiste em avaliar o valor da constante de solubilidade (K_s) do azoteto de prata por meio de sua solubilidade em meio aquoso cuja constante de formação (K_f) é o seu inverso. Esta constante de formação (K_f) reflete a variação de energia observada quando a reação de precipitação entre o cátion prata e o ânion azoteto ocorre em meio aquoso. A constante de solubilidade do azoteto de prata em água pura foi avaliada pela solubilidade do AgN_3 . O valor da constante de solubilidade do azoteto de prata é relativamente escasso na literatura⁽⁴²⁻⁴⁶⁾. O azoteto é um ânion bem estudado na área de Química Analítica no Instituto de Química da USP/SP. A escolha do cátion prata baseou-se na sua pouca solubilidade, todavia detectável por FAAS e Potenciometria.

O estudo da velocidade de precipitação na obtenção do precipitado também foi objetivo do trabalho devido às divergências entre os valores de constante de solubilidade do azoteto de prata em água pura encontrados na literatura⁽⁴²⁻⁴⁶⁾, acredita-se que pode estar relacionada à velocidade de obtenção do precipitado.

2 - PARTE EXPERIMENTAL

2.1 - Reagentes e soluções

- H_2O : todas as soluções utilizadas no desenvolvimento do trabalho experimental foram preparadas empregando água desionizada com resistividade de $(18,0 \pm 0,1) \text{ M}\Omega$ a $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ obtida por meio do desionizador Nanopure da Barnstead;
- Azoteto de sódio, NaN_3 , pureza de 99% da Merck. A eventual impureza existente no sal não influenciou na pureza do precipitado, em virtude de se gerar o ácido azotídrico pela adição de ácido forte sobre o sal de azoteto e, o ácido azotídrico volátil recebido em solução de prata; (*CN^- ausente*)
- Nitrato de prata, AgNO_3 , pureza 99,8% da Merck. A solução estoque de prata foi preparada, considerando-se o sal como padrão primário. Secou-se o sal, pesou-se e diluiu-se em água a um volume conhecido, obtendo-se a solução na concentração requerida. Com esta solução foi obtida a curva de calibração para os experimentos utilizando a técnica de Espectrometria de Absorção Atômica com Chama e Potenciometria com eletrodo de prata e referencial de Ag/AgCl .
- Ácido sulfúrico, H_2SO_4 , pureza 95 – 97%, Synth foi utilizado na geração de ácido azotídrico, por meio do gotejamento em solução aquosa de azoteto de sódio. Também foi utilizado para acidificar a solução para destruição do azoteto na presença de nitrito de sódio;
- Cloreto de sódio, NaCl , 99,5%, F. Maia S/A usado na preparação da solução saturada empregada como eletrólito no eletrodo de referência. A solução saturada de NaCl serviu para o armazenamento do referencial e evitar a secagem da membrana permeável e perda de eletrólito;

- Nitrito de sódio, NaNO_2 , 97%, Nuclear empregado na destruição da solução de azoteto^(19,23), devido à sua toxicidade, ocorrendo a formação de nitrogênio em meio ácido;
- Hidróxido de amônio, NH_4OH , 25%, Merck. Este reagente foi utilizado como captador de vapores de HN_3 levando à formação do sal sólido de NH_4N_3 . A solução concentrada de amônia foi estrategicamente distribuída dentro da capela por ocasião da geração de ácido azotídrico (adição de ácido forte sobre solução de azoteto de sódio) em sistema fechado, procurando neutralizar possíveis vazamentos e evitar eventuais intoxicação e impacto ambiental.
- Soluções tampão de $\text{pH} = (4,004 \pm 0,007)$ de hidrogenoftalato de sódio e $(7,005 \pm 0,007)$ de hidrogenofosfato de sódio certificadas pelo NIST, utilizadas na calibração do pHmetro, nas medições de pH.
- Argônio, Air liquide. Utilizado para eliminação de oxigênio e gás carbônico presente na água desionizada. A vantagem de usar argônio baseia-se no fato de ser quimicamente inerte e mais pesado que o ar, dificultando a entrada do gás carbônico e oxigênio com o decorrer do tempo;
- Acetileno, Air liquide. Gás combustível utilizado na chama do equipamento de Absorção Atômica.

Demais reagentes utilizados no decorrer do trabalho foram de grau analítico e suas soluções foram preparadas seguindo-se procedimento analítico e padronizadas pelos métodos convencionais da literatura^(1,2).

2.2 - Instrumentação

- ◆ Espectrômetro de Absorção Atômica com Chama (FAAS) PERKIN ELMER, modelo 403;
- ◆ Balança micro-analítica METTLER H54 (capacidade máxima 160g) calibrada pela firma UNITEC (autorizada pelo INMETRO sob o nº 8155910-6) utilizada na pesagem de substâncias e aferição de vidrarias (precisão de 0,01 mg);
- ◆ pHmetro METROHM modelo 713 com eletrodo de membrana de vidro combinado (ref: 6.0233.100);
- ◆ Potenciostato BAS CV - 27 utilizando o programa AVOLM para a caracterização e preparação do eletrodo de referência de Ag/AgCl (NaCl saturada);
- ◆ Potenciômetro HEWLETT PACKARD modelo 3478A utilizado para leituras potenciométricas da prata. A calibração da membrana de vidro foi efetuada conforme recomendação da IUPAC⁽⁴⁷⁾ utilizando as soluções padrões certificadas do NIST;
- ◆ Bomba de vácuo TECNAL modelo TE 058. Utilizada para retirar o sobrenadante da solução saturada de azoteto de prata;
- ◆ Agitador mecânico da METROHM modelo E 349;
- ◆ Termostato CONTEMP CDC 49 modelo 521-3, utilizado para manter constante a temperatura da solução saturada de azoteto de prata em $(25,0 \pm 0,5)^{\circ}\text{C}$.

- ◆ Analisador eletrolítico Sargent – Slomin. Utilizado para padronização da solução de cobre por eletrogravimetria.

2.3 – Procedimentos experimentais

2.3.1 – Precipitação de azoteto de prata

A preparação do AgN_3 por precipitação foi feita de três maneiras: a primeira pela adição de soluções diluídas de nitrato de prata e azoteto de sódio através de buretas (titulação) como teste preliminar; a segunda pela geração de HN_3 e recepção deste em solução diluída de AgNO_3 e a terceira maneira foi pela geração de HN_3 e recepção deste em solução com gotejamento simultâneo de solução diluída de AgNO_3 .

O preparo do AgN_3 , conforme a primeira técnica, foi executado pela adição de soluções diluídas de nitrato de prata, AgNO_3 , e de azoteto de sódio, NaN_3 , contidas em buretas as quais foram vertidas sob agitação constante, em recipientes com 250mL de água desionizada. Obtido o precipitado, este foi deixado em digestão por 24 horas, pois digestões podem proporcionar que impurezas englobadas ou coprecipitadas sejam separadas do sólido, e então filtrado em funil de placa de porosidade fina, lavado com água e armazenado adequadamente^(3, 6, 48, 49).

A segunda alternativa de preparação do sólido de AgN_3 ocorreu por meio da geração de ácido azotídrico, HN_3 , seguindo o trabalho de HITCH^(17, 28, 50). O HN_3 foi gerado pela adição de ácido sulfúrico $0,8 \text{ mol L}^{-1}$, contido em um funil de adição, sobre uma solução de azoteto de sódio $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ em erlenmeyer especial adaptado do trabalho de OLIVEIRA⁽⁵¹⁾, conforme a figura 2. Tal procedimento foi feito para contornar possíveis impurezas existentes no sal de azoteto de sódio. O HN_3 gerado foi recebido em um kitassato contendo solução de nitrato de prata $0,3 \text{ mol L}^{-1}$, formando, então, o precipitado branco de azoteto de prata. O kitassato possui uma saída que está ligada a um béquero contendo solução de nitrito em meio ácido. Caso ocorresse a

passagem de excesso de HN_3 , que não reagiu com a prata, o HN_3 reage com o nitrito formando nitrogênio, sendo assim totalmente destruído⁽¹⁴⁾.

Figura 2: Sistema de preparação do AgN_3 (2ª alternativa).

A terceira alternativa de preparação foi similar à segunda, porém um funil de adição foi adaptado no segundo kitassato, figura 3. O kitassato contém solução $(2,110 \pm 0,005) \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de nitrato de prata e o funil de adição com solução de $(0,1010 \pm 0,0002) \text{ mol L}^{-1}$ de AgNO_3 . Ao mesmo tempo em que se gotejava o ácido na solução de NaN_3 , gotejava-se AgNO_3 presente no segundo funil de adição. Esta

precipitação foi realizada para evitar que íons NO_3^- pudessem ser adsorvidos pela rede cristalina do precipitado constatado como suspeito nas outras duas maneiras de preparação preliminar.

Figura 3: Sistema de preparação do AgN_3 (3ª alternativa).

O precipitado branco (obtido das três formas) foi filtrado em placa de vidro com porosidade fina; rapidamente lavado com água para eliminar nitrato e H^+ presentes em excesso. O precipitado foi removido cuidadosamente da placa com auxílio de espátula de madeira (pois a espátula de metal poderia provocar explosão) e colocado em

dessecador de vidro escuro com atmosfera de ácido azotídrico para compensar a hidrólise ocorrida durante a lavagem do precipitado.

A razão da atmosfera de HN_3 , reside no fato do azoteto de prata se hidrolisar com água por ocasião da lavagem do precipitado, perdendo HN_3 e deixando AgOH como contaminante. Entretanto, em contato com HN_3 do ambiente dentro do dessecador ocorre a neutralização do álcali regenerando o AgN_3 e a água liberada será absorvida pela sílica gel existente no fundo do dessecador. O ambiente escuro procura evitar a redução da prata pela ação da luz e umidade, pois foi observado que o precipitado de AgN_3 armazenado em contato com o ar escurece mudando sua coloração de branca para cinza devido à reação do íon prata que pelo processo de decomposição química⁽³⁾ faz com que a prata seja reduzida a prata metálica conferindo tonalidade cinza ao precipitado. Não se observou a tonalidade cinza no precipitado mas sim o branco lácteo.

Todo este procedimento foi realizado em capela escura (o vidro da gilhotina da capela foi protegida com saco de lixo preto) com boa exaustão e em atmosfera de amônia, NH_3 , pois se houvesse qualquer desprendimento de HN_3 pelo sistema, este reagiria com o NH_3 formando um sólido branco de NH_4N_3 .

2.3.2 - Preparação da solução saturada de azoteto de prata

O precipitado seco de azoteto de prata foi adicionado a $(1000,0 \pm 0,8)$ mL de água e, após agitação foi determinado um tempo de estabilização ótimo para a leitura da absorbância da solução saturada de AgN_3 . O tempo para a solução atingir a saturação foi de (7 ± 1) hora após o início da agitação, figura 4.

Figura 4: Tempo ótimo para leitura da concentração de prata no sobrenadante da solução saturada de AgN_3 até atingir a saturação.

Após cessar a agitação, a solução ficou até 60 minutos em repouso para que todas as partículas pudessem decantar, figura 5, até que não ocorresse mais alteração do valor de absorbância. No início do repouso partículas menores ficam em suspensão aumentando o valor de absorbância, pois as partículas pequenas são aspiradas e atomizadas na chama. Tal fato é importante na técnica de FAAS e não tão significativa na Potenciometria.

Figura 5: Tempo ótimo de repouso para leitura da absorbância em FAAS após cessada agitação.

2.3.3 - Otimização do Espectrômetro de Absorção Atômica com Chama.

A procedimento analítico para a determinação da concentração de prata no sobrenadante da solução saturada de azoteto de prata pela técnica de Espectrometria de Absorção Atômica com Chama seguiu primeiramente a otimização do equipamento utilizando-se uma solução de diluída de cobre que foi preparada a partir de uma solução padrão de cobre de $(6,206 \pm 0,006) \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ padronizada eletrogravimetricamente. A calibração e otimização foi executada utilizando-se lâmpada de cátodo oco de cobre nas condições especificadas pelo fabricante para testar seu funcionamento^(2, 4) com comprimento de onda de 324,8 nm na região do ultra violeta, slit de 0,7 nm, chama de ar – acetileno com fluxo de 2,0 L min⁻¹ (8 psi) de acetileno e 20 L min⁻¹ (30 psi) de ar, corrente da lâmpada de 15 mA, vazão da solução na introdução de amostra no nebulizador de 5 mL min⁻¹, com 10 cm altura do queimador e 10cm de caminho ótico. A leitura de absorbância da solução de cobre 7,87 µmol L⁻¹ (5ppm) nestas condições apresenta 0,25 unidades de absorbância a 1% de absorção, ou seja, 99% de otimização no equipamento da Perkin Elmer modelo 403.

Após realizada a otimização do equipamento com solução de cobre, foram otimizados os parâmetros do instrumento para a determinação da concentração de prata no sobrenadante da solução saturada de azoteto de prata. Os parâmetros otimizados foram com comprimento de onda de 328,1 nm (específico para a leitura de prata), slit 0,7 nm, chama ar – acetileno com fluxo de 2,0 0 L min⁻¹ (8 psi) de acetileno e 20 L min⁻¹ (30 psi) de ar, corrente da lâmpada de prata de 12 mA, volume de introdução de amostra de 5 mL min⁻¹ e 11 cm de altura do queimador com lâmpada de catodo oco de prata. A leitura de absorbância na solução de prata de $(3,7 \times 10^{-5}) \text{ mol L}^{-1}$ nestas condições, segundo o manual do fabricante, é de 0,3

unidades de absorvência a 1% de absorção. A seguir foi feita a curva de calibração conforme descrito adiante na página 35.

2.3.4 - Otimização Potenciométrica

O eletrodo de referência utilizado foi construído utilizando-se fio de prata metálica polido, aplicando-se potencial conforme a literatura^(38, 52). Após a deposição, o eletrodo foi testado pela técnica de voltametria cíclica aplicando-se tensão de +1 a -1 V, com velocidade de 100 mV s^{-1} contra eletrodo de referência comercial de Ag/AgCl, em que os dois eletrodos foram mergulhados em solução saturada de NaCl. O figura 6 mostra a reversibilidade do eletrodo de prata metálica.

Figura 6: Teste de reversibilidade do eletrodo de Ag/AgCl utilizado como referência.

A leitura dos potenciais foi realizada pelo sistema montado conforme mostra a figura 7, em que na célula 1 está o eletrodo de referência imerso em solução de NaCl saturada e, na célula 2, está o eletrodo de trabalho de prata imerso em solução a ser analisada. Para conectar as duas células havia uma ponte salina contendo eletrólito (solução de KNO_3 saturada) com a função de fazer o contato eletrolítico entre as células.

Figura 7: Esquema representativo de determinação da concentração de prata por potenciometria.

Ambas as células foram termoestabilizadas a 25°C. O eletrodo de referência (Ag/AgCl) e o eletrodo de trabalho (lâmina de prata metálica) foram conectados a um multímetro para a medição de potencial quando a concentração de cátion prata era modificada.

A verificação e calibração do eletrodo de trabalho de prata metálica foram feitas mostrando a reversibilidade do par redox Ag/Ag^+ . Foi aplicado potencial de varredura de +1 a -1V pela técnica de voltametria cíclica contra o referencial de Ag/AgCl devidamente protegido.

Figura 8: Teste de reversibilidade do eletrodo de trabalho de prata metálica.

A dependência da corrente gerada (A) com a aplicação de tensão externa forneceu na varredura de ida e volta retas sem histerese (< 100 nA) demonstrando a reversibilidade dos eletrodos utilizados.

2.3.5 - Hidrólise

A ocorrência de hidrólise pôde ser verificada pela comparação do valor do pH medindo-se o pH da água isenta de CO₂ na ausência de AgN₃ e o pH da solução após a dissolução do precipitado em água. A influência da hidrólise pode ser avaliada pela combinação competitiva dos equilíbrios envolvidos. A constante de hidrólise pode ser expressa por:

A calibração do pHmetro foi realizada com três soluções tampão de pH = (4,004 ± 0,007) de hidrogenoftalato de sódio. (6,864 ± 0,007) de fostato de sódio e (7,005 ± 0,007) de hidrogenofosfato de sódio certificadas pelo NIST. Estes valores de pH foram escolhidos de forma que estivessem numa faixa de pH próximo aos valores de pH determinados nas soluções saturadas de azoteto de prata. A calibração do pHmetro foi feita toda vez que este for utilizado.

Após o pHmetro e o eletrodo de membrana de vidro utilizado ser calibrado com soluções tampão, mediu-se o pH da água desionizada isenta de CO₂, obtida por borbulhamento de Argônio com frita de porosidade fina por aproximadamente 30

minutos) obtendo-se o valor de $(6,84 \pm 0,02)$ e após a dissolução do azoteto de prata até a saturação e repouso de 1 hora o novo pH apresentou o valor de $(7,41 \pm 0,06)$, evidenciando a hidrólise do ânion azoteto, mas não tão extensivo como no caso do azoteto de sódio que apresenta pH aproximado de 8,5 medido com papel de tornassol.

3 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 - Determinação da concentração de prata por FAAS

A maioria das técnicas analíticas exige a construção da curva analítica, pois as medições químicas são normalmente indiretas. A confecção da curva analítica é efetuada utilizando-se soluções conhecidas de prata, x , e medindo-se o potencial do instrumento (absorbância), y . A observação da dependência de y contra x sendo linear obedece a equação de reta tipo $y = ax + b$. Os valores de a e b podem ser obtidos através do método numérico dos mínimos quadrados⁽⁵⁴⁻⁶⁰⁾. A equação da reta para ser estatisticamente significativa deve satisfazer os testes para verificação do ajuste do modelo linear, validade da regressão e sua eficiência máxima, cujos detalhes podem ser encontrados na literatura⁽⁵³⁻⁵⁸⁾.

A partir da solução padrão de prata construiu-se a curva de calibração, figura 9, em que para cada ponto da curva foram feitas dez leituras.

Figura 9: Curva analítica da prata obtida por Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (FAAS).

Os valores dos resultados obtidos na construção da curva calibração foram tratados pelo teste estatístico de CHUI⁽⁵⁹⁾, tabelas 1, 2 e 3, para verificar a linearidade da curva analítica.

Tabela 1. Dados Brutos/Construção da Curva de Calibração de Prata.

x_i	y_{ij}	x_m	$x_i - x_m$	y_i	Y_{∞}	y_{io}	$y_{ij} - Y_{\infty}$	$y_{ij} - y_i$	$y_i - Y_{\infty}$	$y_{ij} - y_{io}$	$y_i - y_{io}$
Bloco 1											
1.8	0,196	3,48	(1,68)	0,197	0,342	0,1960	-0,1463	-0,1452	-0,00105	0,000000	0,00105
1.8	0,198	3,48	(1,68)	0,197		0,1960	-0,1443	-0,1452	-0,00095	0,002000	0,00105
1.8	0,195	3,48	(1,68)	0,197		0,1960	-0,1473	-0,1452	-0,00205	-0,001000	0,00105
1.8	0,198	3,48	(1,68)	0,197		0,1960	-0,1443	-0,1452	-0,00095	0,00200	0,00105
1.8	0,196	3,48	(1,68)	0,197		0,1960	-0,1463	-0,1452	-0,00105	0,000000	0,00105
1.8	0,196	3,48	(1,68)	0,197		0,1960	-0,1463	-0,1452	-0,00105	0,000000	0,00105
1.8	0,195	3,48	(1,68)	0,197		0,1960	-0,1473	-0,1452	-0,00205	-0,001000	0,00105
1.8	0,194	3,48	(1,68)	0,197		0,1960	-0,1483	-0,1452	-0,00305	-0,002000	0,00105
1.8	0,197	3,48	(1,68)	0,197		0,1960	-0,1453	-0,1452	-0,00005	0,001000	0,00105
1.8	0,195	3,48	(1,68)	0,197		0,1960	-0,1473	-0,1452	-0,00205	-0,001000	0,00105
Bloco 2											
2.8	0,279	3,48	(0,67)	0,284		0,2776	-0,0633	-0,05853	-0,00477	0,001400	0,00308
2.8	0,280	3,48	(0,67)	0,284		0,2776	-0,0623	-0,05853	-0,00377	0,002400	0,00308
2.8	0,278	3,48	(0,67)	0,284		0,2776	-0,0643	-0,05853	-0,00577	0,000400	0,00308
2.8	0,280	3,48	(0,67)	0,284		0,2776	-0,0623	-0,05853	-0,00377	0,002400	0,00308
2.8	0,277	3,48	(0,67)	0,284		0,2776	-0,0653	-0,05853	-0,00677	-0,000600	0,00308
2.8	0,279	3,48	(0,67)	0,284		0,2776	-0,0633	-0,05853	-0,00477	0,001400	0,00308
2.8	0,275	3,48	(0,67)	0,284		0,2776	-0,0673	-0,05853	-0,00877	-0,002600	0,00308
2.8	0,274	3,48	(0,67)	0,284		0,2776	-0,0683	-0,05853	-0,00977	-0,003600	0,00308
2.8	0,279	3,48	(0,67)	0,284		0,2776	-0,0633	-0,05853	-0,00477	0,001400	0,00308
2.8	0,275	3,48	(0,67)	0,284		0,2776	-0,0673	-0,05853	-0,00877	-0,002600	0,00308
Bloco 3											
3.7	0,370	3,48	(0,23)	0,362		0,373	0,0277	0,01951	0,008189	-0,00300	0,00112
3.7	0,374	3,48	(0,23)	0,362		0,373	0,0317	0,01951	0,012189	0,001000	0,00112
3.7	0,371	3,48	(0,23)	0,362		0,373	0,0287	0,01951	0,009189	-0,00200	0,00112
3.7	0,376	3,48	(0,23)	0,362		0,373	0,0337	0,01951	0,014189	0,00300	0,00112
3.7	0,372	3,48	(0,23)	0,362		0,373	0,0297	0,01951	0,010189	-0,00100	0,00112
3.7	0,376	3,48	(0,23)	0,362		0,373	0,0337	0,01951	0,014189	0,00300	0,00112
3.7	0,373	3,48	(0,23)	0,362		0,373	0,0307	0,01951	0,011189	0,00000	0,00112
3.7	0,372	3,48	(0,23)	0,362		0,373	0,0297	0,01951	0,010189	-0,00100	0,00112
3.7	0,374	3,48	(0,23)	0,362		0,373	0,0317	0,01951	0,012189	0,00100	0,00112
3.7	0,372	3,48	(0,23)	0,362		0,373	0,0297	0,01951	0,010189	-0,00100	0,00112
Bloco 4											
5.6	0,520	3,48	(2,13)	0,527		0,5226	0,1777	0,18427	-0,00657	-0,00260	0,000397
5.6	0,524	3,48	(2,13)	0,527		0,5226	0,1817	0,18427	-0,00257	0,00140	0,000397
5.6	0,523	3,48	(2,13)	0,527		0,5226	0,1807	0,18427	-0,00357	0,00040	0,000397
5.6	0,522	3,48	(2,13)	0,527		0,5226	0,1797	0,18427	-0,00457	-0,00457	0,000397
5.6	0,522	3,48	(2,13)	0,527		0,5226	0,1797	0,18427	-0,00457	-0,00457	0,000397
5.6	0,523	3,48	(2,13)	0,527		0,5226	0,1807	0,18427	-0,00357	-0,00357	0,000397
5.6	0,526	3,48	(2,13)	0,527		0,5226	0,1837	0,18427	-0,00057	-0,00057	0,000397
5.6	0,522	3,48	(2,13)	0,527		0,5226	0,1797	0,18427	-0,00457	-0,00457	0,000397
5.6	0,523	3,48	(2,13)	0,527		0,5226	0,1807	0,18427	-0,00357	-0,00357	0,000397
5.6	0,521	3,48	(2,13)	0,527		0,5226	0,1787	0,18427	-0,00557	-0,00557	0,000397

Somas quadráticas

SQT	SQC	SQR	SQE	SQEP	SQL
561,30 5,2772 483,02 78,275 5,275 0,117 5,277	0,59052	0,5886	0,00192	0,0001	0,000012

Coeficiente angular = 0,0867

Coeficiente linear = 0,0410

$$Sa^2 = 6,46 \times 10^{-7}$$

$$Sb^2 = 1,26 \times 10^{-6}$$

x_i = variável independente

y_{ij} = variável dependente

$$x_m = \sum x_i / n$$

y_i = correspondente a x_m na função calibração

y_{oo} = média aritmética dos valores de y_i

y_{io} = média das replicatas (nível i)

SQEP = soma quadrática / erro puro

SQE = soma quadrática / resíduo

SQT = soma quadrática / totais

SQC = soma quadrática corrigida

SQR = soma quadrática / regressão

Tabela 2. Análise de Variâncias

FONTES DE VARIABILIDADE	SOMAS QUADRÁTICAS	GRAUS DE	MEDIAS QUADRÁTICAS	
	(SQ)	Liberdade	(MQ)	
dos totais	5.2773	40	0.1319	MQT
da correção	0.1172	1	0.1172	FC
dos totais corrigidos	0.5905	39	0.0151	MQC
da regressão	0.5886	1	0.5886	MQR
do resíduo	0.0019	38	0.000051	MQE
do erro puro	0.00012	35	0.0000035	MQEP
da linearidade	0.000012	3	0.000004	MQL

O teste de linearidade foi realizado pelo cálculo das médias quadráticas, ou seja, a razão entre a média quadrática da linearidade (MQL) e a média quadrática do erro puro (MQEP), e comparando-se o valor obtido com $F_{\text{crítico}}$ tabelado^(54, 60), para o grau de confiança de 95% (apêndice A), tabela 3.

Tabela 3: Teste para verificação da linearidade

$F_{\text{calculado}} = MQL / MQEP = 1,14$
$F_{3; 35; 0,025} = 2,92$
$F_{\text{calculado}} \leq F_{\text{crítico}}$

Quando $F_{\text{calculado}}$ é menor ou igual que o $F_{\text{crítico}}$ (tabelado) o ajuste do modelo linear é considerado satisfatório.

A razão $MQR/MQE = 11\,541$ calculado e comparado com o valor tabelado ($F_{\text{crítico}} = 4,17$), sendo o primeiro muitas vezes maior que o último, indica que a regressão é satisfatória e o coeficiente angular é diferente de zero.

O teste de eficiência de regressão foi calculado pela razão entre a soma quadrática da regressão (SQR) pela soma quadrática dos totais corrigidos (SQC), em que o valor desejado para R^2 é próximo de 1. Valores abaixo de 0,95 indicam que a regressão não é eficiente. O valor obtido de $R^2 = 0,9968$ demonstrou a eficiência da regressão.

O teste de eficiência máxima indica a variância máxima explicável pela regressão. O valor obtido calculado por $R^2_{\text{max}} = (SQC - SQEP) / SQC$ foi 0,9998 indicando a sua eficiência máxima.

Os parâmetros da regressão foram estimados: coeficiente angular, $a = 0,0867$ e coeficiente linear, $b = 0,0410$, obtendo-se uma curva de calibração com equação de $y = 0,0867x + 0,0410$.

Tabela 4: Figuras de mérito da determinação de prata por Espectrometria de Absorção Atômica.

Valor mediano	$2,70 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$
Incerteza combinada	$0,03 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$
Graus de liberdade	7
Fator de abrangência	2,365*
Incerteza expandida	$0,07 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$

* 95% de confiança (apêndice B)

Tabela 5: Resumo dos detalhes sobre as fontes de incertezas na determinação da prata por Espectrometria de Absorção Atômica.

Fontes de incertezas	Tipo de incertezas	Incertezas, %
Preparo do sólido	B	0,33
Preparo da solução saturada	B	0,59
Instrumento	B	0,60
Curva de calibração	A	0,39
Determinação	A	0,36

3.1.1 - Detalhes na identificação das fontes de incerteza na determinação por FAAS

O resumo das incertezas relacionadas aos resultados numéricos finais oriundos das medições por FAAS foram descritos na tabela 5.

Os detalhes das fontes de incertezas na determinação de oito soluções saturadas diferentes de azoteto de prata em que os precipitados foram preparados em dias diferentes feitas por FAAS são:

1. Preparo da amostra sólida: a avaliação da incerteza deste tópico diz respeito a 3ª alternativa de preparação na qual a volatilização de HN_3 seguida de recepção em solução diluída de AgNO_3 por gotejamento.
 - Em virtude do rótulo do fornecedor do sal não fornecer o grau de confiança, nem a incerteza expandida, nem o número total de determinações e nem a forma de distribuição, isto é, não existem informações específicas sobre os possíveis valores da incerteza de medições de um intervalo, então a recomendação é considerar como distribuição retangular ou uniforme, para a qual a melhor estimativa do mensurado encontra-se no centro do intervalo. O cálculo desta incerteza tipo B foi realizada assumindo uma distribuição retangular em que a incerteza devido a impureza de 0,20% foi dividida por $\sqrt{3}$, conforme descrito na literatura⁽⁶⁷⁻⁶⁹⁾ e apresentou incerteza de 0,12%. $= 0,2 / \sqrt{3}$.
 - A precipitação do AgN_3 apresenta incerteza de 0,50% devido ao fenômeno de oclusão conforme VOGEL⁽⁸⁾ e admitindo a distribuição retangular, ou seja, a incerteza devido à oclusão dividido por $\sqrt{3}$, isto é 0,29% (Tipo B).

- A hidrólise do precipitado de AgN_3 . Após a precipitação o sal sólido foi deixado em repouso em ambiente de HN_3 e sílica gel diminuindo a eventual hidrólise ocorrida durante a precipitação e a lavagem do precipitado. Estima-se que a incerteza correspondente seja menor que 0,10% (Tipo B).

$$i = \sqrt{0,12^2 + 0,29^2 + 0,10^2} = \mathbf{0,33\%}$$

2. Preparo da solução saturada:

- O estudo do tempo de agitação durante a dissolução do azoteto de prata mostrou que a variação de 1 hora após 7 horas de agitação provocou uma variação da absorvância de 0,002 na leitura de 0,286 de absorvância, desvio padrão de 0,7%, com o intervalo de confiança está omissa e considerando a distribuição retangular a incerteza relativa vale $i = 0,7/\sqrt{3} = 0,4\%$ (Tipo B).
- O estudo da influência do tempo de repouso no sobrenadante mostrou que a variação de 5 minutos após o repouso provocava uma variação de absorvância de 0,74% em torno de 0,272. Usando a distribuição retangular $0,74/\sqrt{3} = 0,43\%$ (Tipo B).
- A temperatura foi mantida constante em torno de 25 °C com variação de 0,5°C, ou seja 2%. Estima-se que a variação na solubilidade não seja maior que 0,2%. Usando a distribuição retangular $0,2/\sqrt{3} = 0,11\%$ (Tipo B).

$$i = \sqrt{0,40^2 + 0,43^2 + 0,11^2} = \mathbf{0,59\%}$$

3. Instrumento: conforme as instruções do manual do aparelho, vários parâmetros para otimização do aparelho foram verificados, chegando-se a 99% da

otimização. Usando a distribuição retangular a incerteza avaliada foi $1/\sqrt{3} = 0,60\%$ (Tipo B).

4. Curva de calibração: a fonte de incerteza relacionada à curva de calibração foi calculada por meio do programa de CHUI⁽⁵⁹⁾ em que:

$$S_y = \sqrt{(MQEP/n) + S_b^2 + S_a^2 \sum (x_i - x_m)^2} = 0,003937 \text{ ou } 0,39\% \text{ (Tipo A).}$$

5. Determinação de prata: a leitura de absorbância referente à concentração de prata no sobrenadante da solução saturada de azoteto de prata foi $(0,274 \pm 0,001)$ ou **0,36%** (Tipo A).

A incerteza combinada determinada, denominada de U, é a raiz quadrada da soma de todas as incertezas relativas ao quadrado, ou seja:

$$U_c = \sqrt{\sum_i^2}$$

$$U_c = \sqrt{0,33^2 + 0,59^2 + 0,60^2 + 0,39^2 + 0,36^2}$$

$$U_c = 1,05\% \text{ ou } 0,03 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

As medições da concentração de prata foram realizadas por FAAS visando à determinação da constante de solubilidade. As incertezas foram avaliadas pela localização das diferentes fontes e os resultados finais foram expressos obedecendo as normas existentes na literatura⁽⁵³⁻⁵⁸⁾.

3.1.2 - Estudo da influência da velocidade de precipitação

Os precipitados foram preparados de três maneiras diferentes (titulação, geração de HN_3 e geração de HN_3 com gotejamento simultâneo de solução de prata diluída) em que a primeira forma de precipitação, titulação, foi um teste preliminar em que realizou-se apenas 3 determinações; a segunda, geração de HN_3 , foi um teste um mais elaborado, cujo procedimento consta na literatura⁽⁵⁰⁾ e a terceira forma foi um teste adaptado de HITCH⁽⁵⁰⁾ em que se preocupou com a velocidade de precipitação, pois as duas alternativas estavam apresentando solubilidades diferentes. Os precipitados foram submetidos à análise de tamanho de partículas, pois as respectivas soluções saturadas apresentaram valores de concentração de íons prata diferentes.

Tabela 6: Solubilidade das três maneiras de precipitação obtida por FAAS e respectivo desvio padrão.

	TITULAÇÃO	GERAÇÃO DE HN_3	GERAÇÃO DE HN_3 COM GOTEJAMENTO SIMULTÂNEO DE PRATA
[Ag], $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$	1,1	1,1	2,7
Oscilação na leitura, %	0,1	0,1	0,5

A comparação desses valores, tabela 6, permite observar que o valor da solubilidade do precipitado obtido pelo método da titulação sobrepôs ao obtido por geração de HN_3 , pois a incerteza da média de ambos os métodos é elevada devido ao pequeno número de observações. A comparação dos três métodos mostra que houve

formação de cristais mais perfeitos pelo método de geração de HN_3 recebido em solução de prata diluída comparativamente ao método de titulação e geração de HN_3 . Todavia, há outra possibilidade a considerar no método de geração de HN_3 borbulhado em solução de Ag^+ relativamente concentrada: durante a precipitação pode ocorrer oclusão na trama dos cristais do cátion Ag^+ . Assim por ocasião da solubilização a quantidade de prata ocluída seria liberada causando um aumento na concentração de íons Ag^+ na solução.

Os valores de concentração de prata diferenciados obtidos via FAAS das três formas de precipitação levou a crer que esta diferença era devida à influência da velocidade de formação do precipitado.

A velocidade de precipitação é um fator muito importante, pois se o precipitado é formado pela mistura rápida de soluções concentradas, à temperatura ambiente, ele é depositado como um colóide, que provavelmente será bastante contaminado^(3, 6); se o precipitado é obtido de soluções razoavelmente diluídas, à temperatura mais alta (condições analíticas clássicas) o crescimento é bastante rápido, formando-se, em geral, cristais microscópicos.

A determinação dos tamanhos de cristais foi realizada pelo método de difração a laser de baixo ângulo. Sais secos podem ser diretamente determinados, todavia no caso de azoteto de prata não foi realizado a seco devido a sua alta explosividade. Partiu-se então para a determinação em meio líquido necessitando do uso de um dispersante adequado Calgon de pH neutro.

Uma das razões para tentar explicar a divergência dos valores de $[\text{Ag}^+]$ de equilíbrio no sobrenadante poderia ser a maior solubilidade de partículas menores, pois estas teriam maior superfície de contato com o solvente. Assim, tentando relacionar as três vias de precipitação com abundância de tamanhos diferentes das partículas, foi executada a análise dos tamanhos de partícula por espalhamento a laser de baixo ângulo utilizando um Malvern – 0,05 μm a 550 μm – do Laboratório de

caracterização tecnológica (LCT – EPUSP) do Departamento de Engenharia de Minas – Escola Politécnica USP-SP. O procedimento seguiu norma da Malvern⁽⁶¹⁾.

A comparação dos resultados dos tamanhos e as diversas maneiras de preparação revelou que os precipitados com melhor formação seguiram a terceira alternativa de preparação. De posse dessa informação foram precipitados em dias e soluções diferentes para obter oito amostras diferentes e garantir uma análise estatística mais confiável. O Teste Q foi utilizado para 8 resultados com 95% de confiança para o precipitado formado pela geração de HN_3 com gotejamento simultâneo de prata diluída e apresentou um espalhamento de tamanho de partículas de $(27 \pm 2) \mu\text{m}$ em 90% de volume, com um erro de aproximadamente 5% – Tabela 7.

Tabela 7. Dados obtidos na análise de tamanho de partículas e desvio padrão pela técnica de espalhamento a laser de baixo ângulo.

MÉTODO DE PREPARAÇÃO DO PRECIPITADO	ESPALHAMENTO DAS PARTÍCULAS (μM) [*]
Titulação	12 ± 2
Geração de HN_3	13 ± 2
Geração de HN_3 com gotejamento de Ag^+	27 ± 2

* Valor mediano calculado pela estatística física⁽⁶²⁾.

O laudo apresentado pelo laboratório foi calculado pela mediana dos valores obtidos. Os gráficos apresentados no laudo demonstraram que alguns gráficos apresentam uma leve dispersão para a esquerda e para que o resultado fosse melhor interpretado, utilizou-se a estatística física⁽⁶²⁾ que usa todas as determinações realizadas durante a análise.

Por meio desta análise fica claro que a velocidade de precipitação é um fator muito importante, pois altera o tamanho das partículas e, conseqüentemente, a solubilidade do precipitado.

Os tamanhos dos precipitados obtidos pela terceira via (geração de HN_3 borbulhado em solução de prata diluída) foram comparados com as suas solubilidades avaliadas por FAAS (tabela 8).

Tabela 8: Dados comparativos de solubilidade e do tamanho de partícula do valor mediano determinados por FAAS.

Solubilidade, mol.L^{-1}	Tamanho da partícula do valor mediano, μm^*
$(3,2 \pm 0,2) \times 10^{-5}$	$20,3 \pm 0,4$
$(2,8 \pm 0,2) \times 10^{-5}$	$25,4 \pm 0,4$
$(2,7 \pm 0,2) \times 10^{-5}$	$22,6 \pm 0,4$
$(2,7 \pm 0,2) \times 10^{-5}$	$26,7 \pm 0,5$
$(2,7 \pm 0,2) \times 10^{-5}$	$27,0 \pm 0,4$
$(2,7 \pm 0,2) \times 10^{-5}$	$27,5 \pm 0,4$
$(2,5 \pm 0,2) \times 10^{-5}$	$24,6 \pm 0,4$
$(2,4 \pm 0,2) \times 10^{-5}$	$27,6 \pm 0,5$

* Valor mediano calculado pela estatística física⁽⁶²⁾.

A análise da tabela 8, supondo que a distribuição dos tamanhos das partículas obedece à curva de Gauss, permite inferir que quanto menor o tamanho das partículas há uma tendência de maior “solubilidade” das mesmas.

As medições da concentração de prata foram realizadas por FAAS visando à determinação da constante de solubilidade. As incertezas foram avaliadas pela localização das diferentes fontes e os resultados finais foram expressos obedecendo as normas existentes na literatura⁽⁵³⁻⁵⁸⁾.

Em resumo, a maneira de preparação em relação à velocidade de precipitação diferente conduziu a formação de sólidos de tamanhos diferentes e uma primeira avaliação mostra que a solubilidade tende a ser maior quanto menor a partícula.

3.2 - Determinação da concentração da prata por Potenciometria

O potencial do eletrodo foi determinado medindo-se o potencial após cada adição de solução padrão de prata ($0,1010 \pm 0,0002$) mol L⁻¹ em 10 mL de água sob agitação constante. Um gráfico de potencial versus o logaritmo da concentração (corrigido adequadamente pelo aumento de volume) foi construído e obteve-se uma reta com $y = -0,0533x + 0,6228$, $R^2 = 0,9994$, cujo coeficiente linear da reta forneceu o potencial do eletrodo de trabalho a 25°C versus o eletrodo de referência Ag/AgCl. O potencial do eletrodo determinado experimentalmente foi de $(0,822 \pm 0,002)$ V, com 95% de confiança, o qual comparado aos valores da literatura ($+0,7991\text{V}^{(37)}$ e $0,85\text{V}^{(63)}$) diferiu aproximadamente de 22mV e 28mV, respectivamente.

Figura 10: Determinação do potencial do eletrodo de prata metálica.

O teste estatístico realizado a partir do programa de CHUI⁽⁵⁹⁾ foi aplicado a determinação do potencial do eletrodo de prata metálica, o qual demonstrou ser linear e eficientes com valores demonstrados na tabela 10.

Tabela 10. Análise de Variâncias

FONTES DE VARIABILIDADE	SOMAS QUADRÁTICAS	GRAUS DE	MÉDIAS QUADRÁTICAS	
	(SQ)	Liberdade	(MQ)	
dos totais	8,87739	40	0,22193	MQT
da correção	0,12642	1	0,12642	FC
dos totais corrigidos	0,02793	39	0,00072	MQC
da regressão	0,02781	1	0,02781	MQR
do resíduo	0,00029	38	7,7E-06	MQE
do erro puro	0,00127	35	0,00036	MQEP
da linearidade	0,00126	3	0,00042	MQL

A partir do esquema montado para a leitura potenciométrica, figura 4, página 30, obteve-se a curva de calibração adicionando-se, à célula de trabalho contendo 10 mL de água desionizada, sob agitação, solução padrão de prata $(2,110 \pm 0,005) \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ na célula 2, medindo-se o potencial após cada adição. Construindo-se um gráfico do potencial do eletrodo de prata versus o logaritmo da concentração de prata (corrigida adequadamente pelo acréscimo de volume), versus eletrodo de referência Ag/AgCl, figura 11, obteve-se a curva de calibração. A determinação da curva de calibração foi obtida medindo-se dez vezes cada ponto.

Figura 11: Curva de calibração potenciométrica.

A curva de calibração foi submetida ao teste estatístico de CHUI⁽⁵⁹⁾ mostrando ser linear, com validade de regressão e eficiência, ou seja, verificou-se a linearidade da curva demonstrando-se linear. A inclinação da reta também foi testada. Os testes de eficiência da regressão e eficiência máxima foram calculados e obteve-se o valor de 0,9957 e 0,9992 respectivamente, indicando a eficiência na linearidade.

Feito isto, foi realizada a leitura potenciométrica da solução saturada de azoteto de prata e esta apresentou uma instabilidade que variava de 0,16V a 0,36V correspondendo à uma variação de concentração da ordem de 6×10^{-9} a $3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Esta instabilidade pode ter explicação, com finalidade especulativa, na possível adsorção do ânion azoteto sobre a prata metálica modificando a sua superfície.

3.2.1 - Pré - tratamento do eletrodo de prata

Com o intuito de contornar a grande variabilidade registrada, optou-se por tratar previamente o eletrodo de prata metálica com solução saturada de azoteto de prata diluída⁽⁶⁴⁾. O tratamento do eletrodo foi feito pela imersão do eletrodo de prata em solução de azoteto de prata (preparada diluindo-se 2 vezes a solução saturada de azoteto de prata com água desionizada) durante 10 minutos limpando-o em seguida por imersão rápida em água desionizada realizada três vezes utilizando-se três béqueres consecutivos.

O eletrodo previamente tratado com solução de azoteto de sódio mostrou-se reversível através da utilização da técnica eletroanalítica de voltametria cíclica em que foi obtido entre um potencial foi de +1 a -1V a uma velocidade de 20mV de varredura, figura 12.

Figura 12: Teste de reversibilidade do eletrodo de prata metálica tratado com AgN_3 .

O estudo do tempo ideal de pré – tratamento do eletrodo de prata foi realizado e determinou-se como tempo ótimo (15 ± 5) minutos, figura 13.

Figura 13: Estudo do tempo ideal de pré – tratamento do eletrodo de prata com solução de azoteto de prata.

O excesso de água retido foi cuidadosamente removido com papel absorvente e então feita a leitura potenciométrica. Com este pré – tratamento da superfície do eletrodo os valores dos potenciais não oscilavam muito, apresentando o valor mediano de $(0,354 \pm 0,009)V$.

A curva de calibração, então foi refeita, agora nas mesmas condições da medição da solução saturada de azoteto de prata, isto é, com o eletrodo de prata com pré – tratamento, conforme figura 14, pela adição de solução padrão de prata $(2,110 \pm 0,005) \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

Figura 14: Curva de calibração potenciométrica com eletrodo de trabalho tratado previamente com solução diluída de azoteto de prata.

Os valores dos resultados obtidos na curva calibração foram testados pelo teste estatístico de CHUI⁽⁵⁹⁾.

Tabela 12. Análise de Variâncias

FONTES DE VARIABILIDADE	SOMAS QUADRÁTICAS	GRAUS DE	MÉDIAS QUADRÁTICAS	
	(SQ)	Liberdade	(MQ)	
dos totais	3.40795	40	0.08519	MQT
da correção	0.12132	1	0.12131	FC
dos totais corrigidos	0.01098	39	0.0003	MQC
da regressão	0.01088	1	0.01088	MQR
do resíduo	0.0002	38	0.000005	MQE
do erro puro	0.0003	35	0.000009	MQEP
da linearidade	0.0001	3	0.00002	MQL

O teste de linearidade foi realizado pelo cálculo das médias quadráticas, ou seja, a razão entre a média quadrática em relação à linearidade (MQL) e a média quadrática em relação ao erro puro (MQEP), e comparando-se o valor obtido com $F_{crítico}$ tabelado^(42, 60), para o grau de confiança de 95%, tabela 13.

Tabela 13: Teste para verificação da linearidade

$F_{\text{calculado}} = MQL / MQEP = 2,22$
$F_{3 ; 35 ; 0,025} = 2,92$
$F_{\text{calculado}} \leq F_{\text{crítico}}$

O $F_{\text{calculado}}$ é menor ou igual que o $F_{\text{crítico}}$ indicando que o ajuste do modelo linear é satisfatório.

A razão $F = MQR/MQE = 2176$ calculado e comparado com o valor tabelado ($F_{\text{crítico}} = 4,17$), sendo o primeiro muitas vezes maior que o último indica que a regressão é significativa e o coeficiente angular é diferente de zero.

O teste de eficiência de regressão foi calculado o valor obtido de $R^2 = 0,9909$ demonstrando a eficiência da regressão.

O teste de eficiência máxima indica a variância máxima explicável pela regressão e o valor obtido foi $R^2_{\text{max}} = 0,9927$ indicando a sua eficiência.

Os parâmetros da regressão foram estimados: coeficiente angular, $a = 0,0496$ e coeficiente linear, $b = 0,5763$, obtendo-se uma curva de calibração com equação de $y = 0,0496x + 0,5763$.

Utilizando a curva de calibração, figura 14, obteve-se a concentração de cátion prata igual a $(2,43 \pm 0,06) \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ no sobrenadante da solução saturada de azoteto de prata.

Analisando-se comparativamente as figuras 10, 11 e 14 observou-se que os coeficientes de correlação respectivos indicam ligeira tendência de fuga da linearidade, sendo maior no caso com pré – tratamento.

Figura 15: Curva de calibração utilizando eletrodo com pré - tratamento com solução de NaN_3 .

Com este pré – tratamento da superfície do eletrodo os valores dos potenciais não oscilavam muito, apresentando o valor de $(0,346 \pm 0,009)\text{V}$, ou seja, a solubilidade determinada com este eletrodo pré – tratado com azoteto de sódio foi de $(2,23 \pm 0,06) \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de prata, indicando que o azoteto modifica a superfície do eletrodo tornando a leitura mais estável.

No pré – tratamento do eletrodo de prata realizado com solução de nitrato de prata de concentração aproximada de $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, notou-se que na determinação da concentração de prata na solução saturada de azoteto de prata o potencial continuou variando da mesma forma que o eletrodo sem tratamento prévio. Confirmando que o azoteto é o agente modificador.

Quando se trabalha com soluções diluídas da ordem de $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ é sabido que ocorre o fenômeno de adsorção física do cátion pela parede interna do recipiente da célula, trazendo, por consequência, a diminuição da concentração no âmago da solução. Destarte o potencial, conforme Nernst, também deveria diminuir. No entanto os dados experimentais estão evidenciando uma tendência de aumento sobrepondo-se ao fenômeno de adsorção.

Uma tentativa de explicação do aumento de potencial vinculado ao aumento da concentração de prata estaria na presença de uma substância química de natureza oxidante que oxidaria a prata metálica a cátion prata aumentando a concentração de prata da solução circunvizinha ao eletrodo. Pensou-se que o oxigênio dissolvido poderia exercer tal papel, pois o potencial do oxigênio só seria maior em meio fortemente ácido. Em um meio próximo à neutralidade o oxigênio não tem capacidade de oxidar a prata metálica a cátion prata, assim descartou-se o oxigênio como sendo o possível oxidante. Outro oxidante possível de estar presente seria o ácido azotídrico gerado a custa do azoteto o qual hidrolizando-se liberaria pequena quantidade de ácido azotídrico e íons hidroxila. Desta forma, o ácido azotídrico baseado nos seus potenciais de oxi-redução + 1,96V em meio ácido e - 0,62V em meio alcalino teria condição, em um intervalo de $[H^+]$ adequado, de oxidar a prata metálica à cátion prata causando o aumento da concentração na solução circunvizinha ao eletrodo. Em virtude de que para cada azoteto que é retirado da solução para formar ácido azotídrico forma-se 1 cátion prata e pode-se imaginar que a constante de solubilidade do azoteto de prata não é satisfeita nestas condições. Todavia, em virtude da geração de íons hidroxila devido à hidrólise e ao aumento de cátion prata originário da reação de oxi-redução, poder-se-ia satisfazer o Ks do óxido de prata, via hidróxido de prata. Uma evidência química deste último fato foi observada durante a realização do trabalho experimental em que se observou uma ligeira turvação de aspecto leitoso na solução. Este fato não é conclusivo por ter sido observado apenas uma vez.

Este estudo demonstrou que o potencial do eletrodo de prata previamente tratado com solução diluída de azoteto de prata, apresentou uma variação menor que 3%. Não se pretende explicar a razão do tratamento prévio causar tão pequena variação comparativamente à leitura do potencial do eletrodo sem tratamento. Acredita-se que deve ocorrer uma modificação da superfície do eletrodo de prata que deve diminuir o ataque do ácido azotídrico sobre a prata, permitindo, entretanto, a leitura do cátion prata na solução.

Em resumo, a determinação potenciométrica da concentração de prata de uma solução saturada de azoteto de prata, utilizando eletrodo metálico de prata como eletrodo de trabalho, só foi possível após pré – tratamento adequado do mesmo. Sem isto, ocorre oscilação do potencial não havendo sentido na medição.

3.2.2 - Relação entre tamanho das partículas e solubilidade via Potenciometria

Os tamanhos dos precipitados obtidos pela terceira via (geração de HN_3 borbulhado em solução de prata diluída) foram comparados com as solubilidades dos precipitados obtidas por potenciometria utilizando eletrodo tratado com solução saturada de azoteto de prata, tabela 14.

Tabela 14: Dados comparativos de solubilidade de prata obtida por potenciometria com eletrodo tratado e tamanho de partícula do valor mediano.

Solubilidade, mol.L^{-1}	Tamanho da partícula do valor mediano, μm^*
$(3,08 \pm 0,06) \times 10^{-5}$	$(20,3 \pm 0,4)$
$(2,82 \pm 0,06) \times 10^{-5}$	$(25,4 \pm 0,4)$
$(2,51 \pm 0,06) \times 10^{-5}$	$(22,6 \pm 0,4)$
$(2,43 \pm 0,06) \times 10^{-5}$	$(26,7 \pm 0,5)$
$(2,43 \pm 0,06) \times 10^{-5}$	$(27,0 \pm 0,4)$
$(2,43 \pm 0,06) \times 10^{-5}$	$(27,5 \pm 0,4)$
$(2,21 \pm 0,06) \times 10^{-5}$	$(24,6 \pm 0,4)$
$(2,09 \pm 0,06) \times 10^{-5}$	$(27,6 \pm 0,5)$

* Valor mediano calculado pela estatística física⁽⁶²⁾.

Analisando a tabela 14, supondo que a distribuição dos tamanhos das partículas obedece à curva de Gauss, pode-se inferir que quanto menor o tamanho das partículas maior a “solubilidade” das mesmas.

As medições da concentração de prata foram realizadas por Potenciometria visando à determinação da constante de solubilidade. As incertezas foram avaliadas pela localização das diferentes fontes e os resultados finais foram expressos obedecendo as normas existentes na literatura⁽⁵³⁻⁵⁸⁾.

Tabela 15: Figuras de mérito da determinação de prata por potenciometria com eletrodo tratado.

Valor mediano	$2,43 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$
Incerteza combinada	$0,03 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$
Graus de liberdade	7
Fator de abrangência	2,365*
Incerteza expandida	$0,06 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$

* 95% de confiança (apêndice B)

Tabela 16: Resumo das fontes de incertezas na determinação da concentração de prata por potenciometria com eletrodo tratado.

Fontes de incertezas	Tipo de incertezas	Porcentagem, %
Preparo do sólido	B	0,33
Preparo da solução saturada	B	0,59
Instrumento	A	0,10
Potencial do eletrodo	A	0,24
Curva de calibração	A	0,18
Determinação	A	0,85

3.2.3 - Detalhes das fontes de incerteza na determinação por Potenciometria

As incertezas relacionadas aos resultados numéricos finais referentes à determinação da concentração de prata na solução saturada de azoteto de prata por Potenciometria esta descrito na tabela 16.

Os detalhes das fontes de incertezas por Potenciometria são:

1. Preparo da amostra: (detalhes páginas 41 e 42) **0,33% (Tipo B)**
2. Preparo da solução saturada: (detalhes páginas 41 e 42) **0,59% (Tipo B)**
3. Instrumento: o potenciômetro utilizado apresenta uma incerteza nas determinações de **0,10% (Tipo A)**.
4. Potencial do eletrodo: a incerteza relacionada à determinação do potencial do eletrodo de trabalho obtido na figura 7, foi $(0,822 \pm 0,002)$ V, ou seja, **0,24% (Tipo A)**.
5. Curva de calibração: a curva de calibração calculada pelo programa de CHUI⁽⁵⁹⁾ apresentou uma incerteza de **0,18%** em que:
$$S_y = \sqrt{(MQEP/n) + S_b^2 + S_a^2 \sum (x_i - x_m)^2} = 0,00185 \text{ ou } \mathbf{0,18\% (Tipo A)}.$$
6. Determinação: a leitura do potencial de $(0,354 \pm 0,003)$ V referente a concentração de prata utilizando eletrodo de prata com tratamento prévio foi **0,85% (Tipo A)**.

A incerteza combinada determinada foi

$$U_c = (0,33^2 + 0,59^2 + 0,1^2 + 0,24^2 + 0,18^2 + 0,85^2)^{1/2}$$

$$U_c = 1,13\% \text{ ou } 0,03 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

A incerteza expandida:

$$U = U_c \times 2,365 = 0,03 \times 10^{-5} \times 2,365 = 0,06 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

3.3 - Influência da hidrólise

A variação da concentração de hidroxila, OH^- , determinada em água isenta de dióxido de carbono, CO_2 , e após a dissolução de azoteto de prata, AgN_3 , corresponde à variação de pH, a qual foi de $(1,20 \pm 0,03) \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, tabela 17.

Tabela 17: Valores dos resultados obtidos de pH em um intervalo de confiança de 8 determinações.

pH da água	pH da solução saturada de AgN_3	Variação da concentração de H^+
$6,84 \pm 0,02$	$7,41 \pm 0,06$	$(1,20 \pm 0,03) \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1*}$

*com 95% de confiança.

A variação de pH no sentido do valor alcalino confirma a ocorrência em pequena proporção do fenômeno da hidrólise e a sua influência deveria ser corrigida adequadamente. A constante de hidrólise permite verificar que a concentração argentiônica deve ser teoricamente maior que a concentração de prata oriunda apenas da dissociação do azoteto de prata. A concentração de prata real deve ser a concentração de prata obtida pela técnica analítica com a devida correção do valor da variação da concentração de OH^- encontrada por medição de pH, assim

$$[\text{Ag}^+]_{\text{obtida}} - [\text{OH}^-] = [\text{Ag}^+]_{\text{corrigida}}$$

O grau de hidrólise determinado por cálculos⁽⁷³⁾ foi:

$$h = (\text{K}_{\text{H}_2\text{O}} / \text{C} \times \text{K}_a)^{-1/2}$$

$$h = (10^{-14} / 2,7 \times 10^{-5} \times 1,8 \times 10^{-5})^{-1/2}$$

$$h = 0,0045 \text{ ou } 0,45\%$$

A seguir são apresentados os cálculos das incertezas referentes as oito determinações bem como as suas diferentes fontes. As incertezas foram avaliadas pela localização das diferentes fontes e os resultados finais foram expressos obedecendo as normas existentes na literatura⁽⁵³⁻⁵⁸⁾.

Os detalhes das incertezas na determinação da influência da hidrólise são referentes a:

- Preparo da amostra: (detalhes páginas 41 e 42) **0,33%** (Tipo B)
- Preparo da solução saturada: (detalhes páginas 41 e 42) **0,59%** (Tipo B)
- Instrumento utilizado: **0,1%** (manual) (Tipo A)
- A calibração feita com soluções padrão certificadas pelo NIST: **0,20%** (Tipo A)
- A leitura das soluções tampão certificadas: **0,22%** (Tipo A)
- Determinação do pH da água de $(6,84 \pm 0,02)$: **0,30%** (Tipo A)
- Determinação do pH da água mais o sal adicionado de azoteto de prata de $(7,41 \pm 0,06)$: **0,80%** (Tipo A)

Tabela 18: Resumo dos detalhes sobre as fontes de incertezas na determinação da concentração de hidroxila liberada devido à influência da hidrólise por potenciometria e eletrodo de vidro.

Fontes de incertezas	Tipo de incertezas	Incerteza, %
Preparo do sólido	B	0,33
Preparo da solução saturada	B	0,59
Instrumento	A	0,10
Calibração	A	0,20
Padrão (solução tampão)	A	0,22
Determinação da água	A	0,30
Determinação do sobrenadante	A	0,80

Tabela 19: Figuras de mérito da determinação da concentração de hidroxila liberada devido à influência da hidrólise por potenciometria e eletrodo de vidro

Valor mediano	$1,20 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$
Incerteza combinada	$0,01 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$
Graus de liberdade	7
Fator de abrangência	2,361*
Incerteza expandida	$0,03 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$

* 95% de confiança

A incerteza obtida pela incerteza combinada expandida na determinação da variação da concentração hidrogeniônica foi de 2,5 %. Esta incerteza é bem maior que o grau de hidrólise, ficando evidente que a hidrólise ocorre em tão pequena proporção que a sua avaliação fica desprezível.

Em resumo, a incerteza envolvida na medição de pH, antes e depois da hidrólise, é bem maior que o grau de hidrólise, por isso não tem muito sentido em levar em consideração sua influência.

3.4 - Cálculo da Constante de Solubilidade

A constante de solubilidade do azoteto de prata, K_s , é igual ao produto da concentração molar de azoteto e de prata em equilíbrio elevadas a potência unitária.

$$K_s = [\text{Ag}^+] [\text{N}_3^-]$$

Considerando a concentração de prata de equilíbrio como representante da solubilidade do AgN_3 e chamando de s tal solubilidade, resulta a seguinte expressão matemática:

$$K_s = s^2$$

Os valores obtidos experimentalmente com tratamento estatístico com 95% de confiança seguem resumidamente na tabela 20.

Tabela 20: Valores obtidos experimentalmente da concentração de prata por Espectrometria de Absorção Atômica e por Potenciometria nos 8 precipitados obtidos por geração de HN_3 com gotejamento de prata com 95% de confiança.

Técnica utilizada	$[\text{Ag}], 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$	$K_s, 10^{-10} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}$
Absorção Atômica	$2,70 \pm 0,07$	$7,3 \pm 0,1$
Potenciometria	$2,43 \pm 0,06$	$5,9 \pm 0,1$

Os valores de constante de solubilidade obtidos, tabela 20, são referentes ao tamanho da partícula de $(27 \pm 2) \mu\text{m}$.

Há na literatura valores referentes a constante de solubilidade do azoteto de prata^(9, 37, 42-45) que diferem dependendo da fonte de citação. Essas determinações foram realizadas de formas diferentes e seus respectivos resultados variam de 1,6 a $3,2 \times 10^{-9} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}$ em que não foi dada uma atenção especial ao tratamento estatístico e que também em alguns casos a força iônica da solução é alterada.

4 - CONSIDERAÇÕES FINAIS

4.1 - Conclusões gerais

A análise de tamanho de partícula comparado com a solubilidade determinada pela Espectrometria de Absorção Atômica e Potenciometria revelou que existe uma relação entre o tamanho da partícula e a sua solubilidade de que quanto menor a partícula maior a solubilidade. Dentro deste raciocínio quando se vai comparar valores das constantes de solubilidade na literatura é importante comparar também os tamanhos dos precipitados, pois este aspecto constitui numa verdadeira “impressão digital” do precipitado, que por sua vez encerra a resultante de como o precipitado foi preparado.

A medição potenciométrica da solução saturada de azoteto de prata utilizando o eletrodo de prata metálica apresentou uma variabilidade muito alta no seu valor de potencial. O eletrodo de prata com tratamento prévio com solução diluída de azoteto de prata, apresentou valores constantes não oscilando mais que 3%.

A comparação dos valores medianos acompanhados de suas incertezas expandidas da solubilidade da solução de azoteto de prata pelas duas técnicas analíticas, Espectrometria de Absorção Atômica com Chama e Potenciometria, permite diferenciar quem é maior, conforme tabela 20. Com finalidade especulativa o valor da determinação por Espectrometria de Absorção Atômica com Chama sendo 10% maior permite adiantar que FAAS mede a concentração de prata de equilíbrio bem como o par iônico solúvel de AgN_3 . A potenciometria analisa somente a concentração de prata de equilíbrio e fornece um valor menor.

A incerteza obtida pela incerteza combinada expandida na determinação da variação da concentração hidrogeniônica foi de 2,5 %. Esta incerteza é bem maior que

o grau de hidrólise, ficando evidente que a hidrólise ocorre em tão pequena proporção que a sua avaliação fica desprezível.

4.2 - Perspectivas de trabalhos

- Eliminação do ânion azoteto da solução saturada de azoteto de prata por tratamento com ácido nítrico e a volatilização quantitativa e em seguida a determinação da concentração de prata com eletrodo de prata metálica sem tratamento prévio e uso do potenciômetro (sugestão do Professor Dr. Mauro Bertotti);
- Utilização de resina catiônica para retirar o cátion prata de equilíbrio da solução saturada de azoteto da prata e em seguida eluir e determinar a concentração de prata por potenciometria (sugestão do assessor da FAPESP);
- Realizar a precipitação sob campo magnético, pois segundo a literatura^(65,66) o campo magnético favorece a formação de cristais com melhor formação;
- Estudo detalhado da área superficial do precipitado com o intuito de verificar a correlação entre a área superficial e a solubilidade;
- Estudo detalhado utilizando o eletrodo de trabalho de Ag/AgN₃, para o qual já existem dados na literatura^(41, 43) em relação à resposta ao azoteto;
- Estudo do tempo de saturação utilizando com agitação a centrifugação (sugestão do Professor Jorge Masini).

5 - REFERÊNCIAS

BIBLIOGRAFIAS

- 1) I. M. Kolthoff, E. B. Sandell, Textbook of Quantitative Inorganic Analysis, Macmillan, New York (1952).
- 2) A. I. Vogel, Análise Química Quantitativa, Jeffery, GH (1992).
- 3) H. A. Laitinen, Chemical analysis: an advanced text and reference, McGraw Hill, New York (1960) p.107-141.
- 4) H. F. Walton, Principles and methods of chemical analysis, 2nd ed, Prentice Hall, New York (1964).
- 5) J. W. Gibbs (1878), apud H. A. Laitinen, Chemical analysis: an advanced text and reference, McGraw Hill, New York (1960) p.107-141.
- 6) W. B. Guenther, Química quantitativa: medições e equilíbrio, Edgard Blucker, São Paulo (1972).
- 7) A. P. Chagas, Termodinâmica química: fundamentos, métodos e aplicações, UNICAMP, Campinas, (1999).
- 8) V. Weimarn, P. P., *Chem. Revs*, **2**, 217 (1926).
- 9) Griess, *P. Ann.*, **137**, 39 (1866).
- 10) T. Curtius, *Ber. Atsch. Chem. Ges.*, **23**, 3027 (1890).
- 11) P. Senise, Sobre a reação entre íons de Co(II) e íons N_3^- , 56p., São Paulo (1955) [Tese de Livre Docência – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras da Universidade de São Paulo].
- 12) E. F. A. Neves, Estudos sobre a reação entre íons N_3^- e cátions metálicos em meio aquoso, 245p., São Paulo (1965) [Tese de Doutorado sob orientação do Prof. Dr. Paschoal Senise – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras da Universidade de São Paulo].

- 13) A. M. Golub, H. Koher, V. V. Skopenko, Chemistry of pseudohalides, Elsevier, New York (1986).
- 14) F. Feigl, V. Anger, Spot test in inorganic analysis, Elsevier, Amsterdam, 6th ed (1972).
- 14) P. Patay, *Quarterly Reviews*, **17**, (1963).
- 15) P. Walden, L. F. Audrieth, *Chemical Reviews*, **5** (1928).
- 16) M. C. Sneed, J. L. Maynard, R. C. Brasted, Comprehensive inorganic chemistry, Van Nostrand, New York, vol 3 (1953).
- 17) P. Gray, *Quarterly Reviews* (1963) **17** p. 1-17.
- 18) I. Langmuir, *Journal of the American Chemical Society*, **41** (1919) p. 1511-2174/ind.
- 19) J. W. Mellor, Comprehensive treatise and theoretical chemistry, Longmans, London (1947).
- 20) S. Patai. The Chemistry of the azido group, Interscience, London (1971).
- 21) Gmelin Handbook of inorganic and organometallic chemistry, 8th ed, Springer – Verlag, Berlin (1993).
- 22) T. Moeller, Inorganic Chemistry, John Wiley, New York (1952) p 466-587.
- 23) Z. V. I. Dori, R. F. Ziolo, *Chemical Reviews*, **73**, 3 (1973).
- 24) R. G. Bates, Electrometric pH determination: theory and practice, John Wiley & sons, New York (1954).

- 25) D. R. Quingley, Handbook of emergency chemical management (1994) CRC Press, Florida.
- 26) F. A. Cotton, G. Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry, Interscience, New York, 3rd ed, London (1972).
- 27) P. C. Pinheiro, Alguns estudos sobre as oxidações químicas e eletroquímicas de soluções aquosas de $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2$ em meio NaN_3 e HN_3 , São Paulo (1994) [Dissertação de mestrado sob orientação do Professor Doutor Roberto Tokoro – Instituto de Química da USP].
- 28) G. Brauer, Handbook of preparative inorganic chemistry, vol 2, 2nd ed, Academic, New York (1963).
- 29) G. B. Bayley, R. J. Christiansen, L. Cisney and D. P. Moore, Development of a test device for air bag gas generants, Automotive Engineering, 100 (6) (1992) 32.
- 30) H. Yinsheng, D. Shizhi, S. Ruiqi, Y. Yinghua. *Thermochimica Acta*, **284**, (1996) p. 441-444.
- 31) W. L. Bell, *Applications and analogies*, **67**, 1 (1990).
- 32) S. L. P. Dias, Estudos potenciométricos sobre a determinação das constantes de formação entre o índio (III) e azoteto de sódio em meio aquoso e em diferentes temperaturas, São Paulo (1994) [Dissertação de Mestrado sob orientação do Prof. Dr. Roberto Tokoro – Instituto de Química da Universidade de São Paulo].
- 33) A. Stwetka, A guide to the elements, Oxford University, New York (1998).
- 34) C. F. Baes, R. E. Mesmer, The hydrolysis of cations, John Wiley and Sons, New York (1976).
- 35) B. Welz, M. Sperling, Atomic Absorption Spectrometry, 3rd ed, Weinheim (1999).
- 36) B. V. L'vov, *Thermochimica Acta*, **291**(1997) p. 179-185.

- 37) W. M. Latimer, The oxidation states of the elements and their potentials in aqueous solution, 2nd ed, Prentice Hall, New York (1952).
- 38) J. J. Lingane, *Electroanalytical Chemistry* (1958).
- 39) D. Palli, E. Salenco, *G. Med. Mil.* (1975) 125 (1-2) apud CA 204743t (1975).
- 40) W. E. Bazzelle, *Anal. Chim. Acta*, **54** (1971) p. 29-39.
- 41) E. E. Chao, K. L. Cheng, *Talanta*, **24**, (1977) p. 247-250.
- 42) A. C. Taylor, L. F. Nims, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, (1938) p. 1-736.
- 43) S. S. L. Castro, J. F. Andrade, N. R. Stradiotto, O. M. Guimarães, *Anais Assoc. Brás. Quím.*, **48**, 4 (1999) p. 209-211.
- 44) S. Suzuki, *J. Chem. Soc. Japan*, **73**, 150 (1952).
- 45) E. H. Riesenfeld, E. Müller, *Z. Elektrochem.*, **41**, 87 (1935).
- 46) I. Leden, H. Schöön, *Avd. Kemi och Kemisk Teknologi*, **29**, 3 (1954), apud CA1466 (1954)
- 47) A. Covington, *Anal. Chem.*, dec. 521A (1997).
- 48) A. J. Bard, Equilíbrio químico, Harper, New York (1966).
- 49) D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, Fundamentals of Analytic Chemistry, Saunders, New York, 5th ed (1988).
- 50) J. A. R. Hitch, *J. Am. Chem. Soc.*, **40**, 1009 (1918).

- 51) E. Oliveira, Aproveitamento analítico da reação Cu (II) – Azoteto, equilíbrio e dados termodinâmicos, São Paulo (1974) [Tese de doutorado sob orientação do Prof. Dr. Eduardo F. A. Neves – Instituto de Química da Universidade de São Paulo].
- 52) D. T. Sawyer, J. L. Roberts, Experimental eletrochemistry for chemists, John Wiley, New York (1974).
- 53) U. N. Dash, *J. Electroanal. Chem.*, **122** (1981) p. 147-153.
- 54) Guia para a expressão da incerteza de medições tradução do “Guide to the Expression of uncertain in measurement” International Organization of Standardization, 1993; segunda edição brasileira, agosto de 1998, resultado da cooperação das seguintes organizações brasileiras: Inmetro, ABNT, SBM, RhMetrologia. (1997).
- 55) Analytical Methods Committee, *Analyst*, **119** (1994) p. 2363-2366.
- 56) L. A. Currie, *Pure & Appl. Chem.*, **67**, 10 (1995) p. 1699-1723.
- 57) R. Boohan, *Education in chemistry* (1997) p. 162-164.
- 58) M. F. Pimentel, B. B. Neto, *Química Nova*, **19**, 3, 268-277 (1996).
- 59) Q. S. H. Chui, R. R. Zucchini., *Química Nova*, **24**, 3, 374-380 (2001).
- 60) B. B. Neto, I. S. Scarminio, R. E. Bruns, Planejamento e otimização de experimentos, UNICAMP, Campinas, (1996).
- 61) Malvern Instruments Ltd., Basic Principles of Particles Size Analysis, Spring Lane South (2001)
- 62) B. S. Chandrasekhar, Why things are the way they are, Cambrigde University Press (1998).

- 63) M. J. N. Pourbaix, Thermodynamics of dilute aqueous solutions: with application to electrochemistry and corrosion, Edward Arnold, London (1949).
- 64) C. Giovedi, Estudo da redução do cobalto(II) em meio aquoso de azoteto de sódio por polarografia de pulso, São Paulo (1994) [Dissertação de mestrado sob orientação do Prof. Dr. Roberto Tokoro – Instituto de Química da Universidade de São Paulo].
- 65) M. A. Barboza, M. E. G. Porto e J. F. G. Faigle, Anais Soc. Brás. Quím. **24**, (2001).
- 66) M. A. Barboza, M. E. G. Porto e J. F. G. Faigle, Anais Soc. Brás. Quím. **24**, (2001).
- 67) J. H. Buchmann, J. E. S. Sarkis, Quím. Nova, **25**, 1, 111-116 (2002).
- 68) International Organization of Standardization. Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement, 1st ed. Geneva, Switzerland (1993).
- 69) H. Lionel, II Congresso Sul Americano de Metrologia, Foz do Iguaçu, “Incerteza em química analítica” (1999).

6 - APÊNDICE

Apêndice A

Pontos de percentagem da distribuição F, 5% (continuação).

$\frac{v_1}{v_2}$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24	30	40	60	120	∞
1	161.4	199.5	215.7	224.6	230.2	234.0	236.8	238.9	240.5	241.9	243.9	245.9	248.0	249.1	250.1	251.1	252.2	253.3	254.3
2	18.51	19.00	19.16	19.25	19.30	19.33	19.35	19.37	19.38	19.40	19.41	19.43	19.45	19.45	19.46	19.47	19.48	19.49	19.50
3	10.13	9.55	9.28	9.12	9.01	8.94	8.89	8.85	8.81	8.79	8.74	8.70	8.66	8.64	8.62	8.59	8.57	8.55	8.53
4	7.71	6.94	6.59	6.39	6.26	6.16	6.09	6.04	6.00	5.96	5.91	5.86	5.80	5.77	5.75	5.72	5.69	5.66	5.63
5	6.61	5.79	5.41	5.19	5.05	4.95	4.88	4.82	4.77	4.74	4.68	4.62	4.56	4.53	4.50	4.46	4.43	4.40	4.36
6	5.99	5.14	4.76	4.53	4.39	4.28	4.21	4.15	4.10	4.06	4.00	3.94	3.87	3.84	3.81	3.77	3.74	3.70	3.67
7	5.59	4.74	4.35	4.12	3.97	3.87	3.79	3.73	3.68	3.64	3.57	3.51	3.44	3.41	3.38	3.34	3.30	3.27	3.23
8	5.32	4.46	4.07	3.84	3.69	3.58	3.50	3.44	3.39	3.35	3.28	3.22	3.15	3.12	3.08	3.04	3.01	2.97	2.93
9	5.12	4.26	3.86	3.63	3.48	3.37	3.29	3.23	3.18	3.14	3.07	3.01	2.94	2.90	2.86	2.83	2.79	2.75	2.71
10	4.96	4.10	3.71	3.48	3.33	3.22	3.14	3.07	3.02	2.98	2.91	2.85	2.77	2.74	2.70	2.66	2.62	2.58	2.54
11	4.84	3.98	3.59	3.36	3.20	3.09	3.01	2.95	2.90	2.85	2.79	2.72	2.65	2.61	2.57	2.53	2.49	2.45	2.40
12	4.75	3.89	3.49	3.26	3.11	3.00	2.91	2.85	2.80	2.75	2.69	2.62	2.54	2.51	2.47	2.43	2.38	2.34	2.30
13	4.67	3.81	3.41	3.18	3.03	2.92	2.83	2.77	2.71	2.67	2.60	2.53	2.46	2.42	2.38	2.34	2.30	2.25	2.21
14	4.60	3.74	3.34	3.11	2.96	2.85	2.76	2.70	2.65	2.60	2.53	2.46	2.39	2.35	2.31	2.27	2.22	2.18	2.13
15	4.54	3.68	3.29	3.06	2.90	2.79	2.71	2.64	2.59	2.54	2.48	2.40	2.33	2.29	2.25	2.20	2.16	2.11	2.07
16	4.49	3.63	3.24	3.01	2.85	2.74	2.66	2.59	2.54	2.49	2.42	2.35	2.28	2.24	2.19	2.15	2.11	2.06	2.01
17	4.45	3.59	3.20	2.96	2.81	2.70	2.61	2.55	2.49	2.45	2.38	2.31	2.23	2.19	2.15	2.10	2.06	2.01	1.96
18	4.41	3.55	3.16	2.93	2.77	2.66	2.58	2.51	2.46	2.41	2.34	2.27	2.19	2.15	2.11	2.06	2.02	1.97	1.92
19	4.38	3.52	3.13	2.90	2.74	2.63	2.54	2.48	2.42	2.38	2.31	2.23	2.16	2.11	2.07	2.03	1.98	1.93	1.88
20	4.35	3.49	3.10	2.87	2.71	2.60	2.51	2.45	2.39	2.35	2.28	2.20	2.12	2.08	2.04	1.99	1.95	1.90	1.84
21	4.32	3.47	3.07	2.84	2.68	2.57	2.49	2.42	2.37	2.32	2.25	2.18	2.10	2.05	2.01	1.96	1.92	1.87	1.81
22	4.30	3.44	3.05	2.82	2.66	2.55	2.46	2.40	2.34	2.30	2.23	2.15	2.07	2.03	1.98	1.94	1.89	1.84	1.78
23	4.28	3.42	3.03	2.80	2.64	2.53	2.44	2.37	2.32	2.27	2.20	2.13	2.05	2.01	1.96	1.91	1.86	1.81	1.76
24	4.26	3.40	3.01	2.78	2.62	2.51	2.42	2.36	2.30	2.25	2.18	2.11	2.03	1.98	1.94	1.89	1.84	1.79	1.73
25	4.24	3.39	2.99	2.76	2.60	2.49	2.40	2.34	2.28	2.24	2.16	2.09	2.01	1.96	1.92	1.87	1.82	1.77	1.71
26	4.23	3.37	2.98	2.74	2.59	2.47	2.39	2.32	2.27	2.22	2.15	2.07	1.99	1.95	1.90	1.85	1.80	1.75	1.69
27	4.21	3.35	2.96	2.73	2.57	2.46	2.37	2.31	2.25	2.20	2.13	2.06	1.97	1.93	1.88	1.84	1.79	1.73	1.67
28	4.20	3.34	2.95	2.71	2.56	2.45	2.36	2.29	2.24	2.19	2.12	2.04	1.96	1.91	1.87	1.82	1.77	1.71	1.65
29	4.18	3.33	2.93	2.70	2.55	2.43	2.35	2.28	2.22	2.18	2.10	2.03	1.94	1.90	1.85	1.81	1.75	1.70	1.64
30	4.17	3.32	2.92	2.69	2.53	2.42	2.33	2.27	2.21	2.16	2.09	2.01	1.93	1.89	1.84	1.79	1.74	1.68	1.62
40	4.08	3.23	2.84	2.61	2.45	2.34	2.25	2.18	2.12	2.08	2.00	1.92	1.84	1.79	1.74	1.69	1.64	1.58	1.51
60	4.00	3.15	2.76	2.53	2.37	2.25	2.17	2.10	2.04	1.99	1.92	1.84	1.75	1.70	1.65	1.59	1.53	1.47	1.39
120	3.92	3.07	2.68	2.45	2.29	2.17	2.09	2.02	1.96	1.91	1.83	1.75	1.66	1.61	1.55	1.50	1.43	1.35	1.25
∞	3.84	3.00	2.60	2.37	2.21	2.10	2.01	1.94	1.88	1.83	1.75	1.67	1.57	1.52	1.46	1.39	1.32	1.22	1.00

Apêndice B

Pontos de probabilidade da distribuição t com v graus de liberdade.

v	Área de probabilidade									
	0.4	0.25	0.1	0.05	0.025	0.01	0.005	0.0025	0.001	0.0005
1	0.325	1.000	3.078	6.314	12.706	31.821	63.657	127.32	318.31	636.62
2	0.289	0.816	1.886	2.920	4.303	6.965	9.925	14.089	22.326	31.598
3	0.277	0.765	1.638	2.353	3.182	4.541	5.841	7.453	10.213	12.924
4	0.271	0.741	1.533	2.132	2.776	3.747	4.604	5.598	7.173	8.610
5	0.267	0.727	1.476	2.015	2.571	3.365	4.032	4.773	5.893	6.869
6	0.265	0.718	1.440	1.943	2.447	3.143	3.707	4.317	5.208	5.959
7	0.263	0.711	1.415	1.895	2.365	2.998	3.449	4.029	4.785	5.408
8	0.262	0.706	1.397	1.860	2.306	2.896	3.355	3.833	4.501	5.041
9	0.261	0.703	1.383	1.833	2.262	2.821	3.250	3.690	4.297	4.781
10	0.260	0.700	1.372	1.812	2.228	2.764	3.169	3.581	4.144	4.587
11	0.260	0.697	1.363	1.796	2.201	2.718	3.106	3.497	4.025	4.437
12	0.259	0.695	1.356	1.782	2.179	2.681	3.055	3.428	3.930	4.318
13	0.259	0.694	1.350	1.771	2.160	2.650	3.012	3.372	3.852	4.221
14	0.258	0.692	1.345	1.761	2.145	2.624	2.977	3.326	3.787	4.140
15	0.258	0.691	1.341	1.753	2.131	2.602	2.947	3.286	3.733	4.073
16	0.258	0.690	1.337	1.746	2.120	2.583	2.921	3.252	3.686	4.015
17	0.257	0.689	1.333	1.740	2.110	2.567	2.898	3.222	3.646	3.965
18	0.257	0.688	1.330	1.734	2.101	2.552	2.878	3.197	3.610	3.922
19	0.257	0.688	1.328	1.729	2.093	2.539	2.861	3.174	3.579	3.883
20	0.257	0.687	1.325	1.725	2.086	2.528	2.845	3.153	3.552	3.850
21	0.257	0.686	1.323	1.721	2.080	2.518	2.831	3.135	3.527	3.819
22	0.256	0.686	1.321	1.717	2.074	2.508	2.819	3.119	3.505	3.792
23	0.256	0.685	1.319	1.714	2.069	2.500	2.807	3.104	3.485	3.767
24	0.256	0.685	1.318	1.711	2.064	2.492	2.797	3.091	3.467	3.745
25	0.256	0.684	1.316	1.708	2.060	2.485	2.787	3.078	3.450	3.725
26	0.256	0.684	1.315	1.706	2.056	2.479	2.779	3.067	3.435	3.707
27	0.256	0.684	1.314	1.703	2.052	2.473	2.771	3.057	3.421	3.690
28	0.256	0.683	1.313	1.701	2.048	2.467	2.763	3.047	3.408	3.674
29	0.256	0.683	1.311	1.699	2.045	2.462	2.756	3.038	3.396	3.659
30	0.256	0.683	1.310	1.697	2.042	2.457	2.750	3.030	3.385	3.646
40	0.255	0.681	1.303	1.684	2.021	2.423	2.704	2.971	3.307	3.551
60	0.254	0.679	1.296	1.671	2.000	2.390	2.660	2.915	3.232	3.460
120	0.254	0.677	1.289	1.658	1.980	2.358	2.617	2.860	3.160	3.373
∞	0.253	0.674	1.282	1.645	1.960	2.326	2.576	2.807	3.090	3.291

Fonte: Box, G. E. P.; Hunter, W. G., e Hunter, J. S., *Statistics for experimenters. An introduction to design, data analysis and model building*. Nova York, Wiley, 1978. Pearson, E. S. e Hartley, H. O. (eds.), *Biometrika tables for statisticians*, vol. I, Cambridge University Press (1958). Fisher, R. A. e Yates, F., *Statistical tables for Biological Agricultural and Medical Research*, Longman Group Ltd. (1974) – Tabela III. Reproduzida com autorização da John Wiley & Sons, Inc., Biometrika Trustees e Longman Group UK Ltd.