

Química Analítica

Aula 9

Análise gravimétrica

Prof. Jan Schripsema

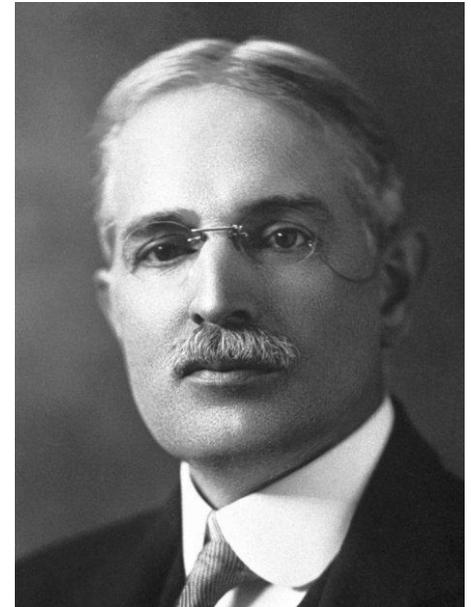
(jan@uenf.br)



Introdução: preparação da tabela periódica

- Um número importante da tabela periódica é a massa atômica de cada elemento.
- Theodore W. Richards, usou várias reações químicas e seu conhecimento de equilíbrio químico para determinar a massa atômica dos elementos utilizando a técnica de análise gravimétrica.

Theodore W. Richards
(1868-1928)
Prêmio Nobel 1914



Introdução: preparação da tabela periódica

O que é análise gravimétrica?

- A **análise gravimétrica** (também conhecida como *gravimetria*) é um método analítico em que são utilizadas somente medições de massa e informações sobre estequiometria de reação para determinar a quantidade de um analito em uma amostra.
- A combinação de íons prata com íons cloreto para formar AgCl é uma das centenas de reações que podem ser usadas na análise gravimétrica.



Introdução: preparação da tabela periódica

Determinação da massa atômica da prata por T. W. Richards

Amostra de solução com massa conhecida de prata (como íons Ag^+)



Adicionar excedente de Cl^- como agente precipitante

Formação quantitativa de precipitado (AgCl)



Coletar precipitado

Medir massa de AgCl e compará-la com a massa original de Ag para determinar a massa atômica relativa da prata

(a)

Determinação do teor de prata em uma amostra

Amostra de solução com massa total conhecida (massa desconhecida de prata/ Ag^+)



Adicionar excedente de Cl^- como agente precipitante

Formação quantitativa de precipitado (AgCl)



Coletar precipitado

Medir massa de AgCl e usá-la com massas atômicas conhecidas de Ag/Cl e massa conhecida de amostra para determinar o teor de prata da amostra original



Como a análise gravimétrica é usada em química analítica?

- Existem várias maneiras de realizar uma análise gravimétrica, mas todas elas envolvem medição de massa.
- A tabela a seguir mostra várias estratégias utilizadas nessa análise.
- Uma grande vantagem da análise gravimétrica é que determinar a massa de uma substância é uma das medições mais exatas disponíveis.



Como a análise gravimétrica é usada em química analítica?

Tipos gerais de métodos gravimétricos.

Tipo de método	Exemplo
Medição da massa de um sólido que se forma com a precipitação de um analito de uma solução	Análise gravimétrica tradicional
Medição do ganho de massa devido à coleta de uma substância química de uma amostra	Análise de combustão
Medição da variação na massa de uma amostra de acordo com a variação de temperatura	Análise termogravimétrica



Como a análise gravimétrica é usada em química analítica?

- Uma análise gravimétrica tradicional também é econômica e requer uma quantidade mínima de equipamentos.
- A amostra a ser examinada deve conter analito suficiente para fornecer uma massa mensurável.
- A análise gravimétrica é adotada em laboratórios modernos principalmente quando um alto nível de exatidão é absolutamente essencial e não há restrição de tempo.



Realização de uma análise gravimétrica tradicional

Estratégias e métodos gerais

- Uma vez adquirida a amostra, o primeiro passo é convertê-la em uma forma que possa ser usada em uma análise gravimétrica.
- Os métodos gravimétricos tradicionais requerem que o analito seja colocado em uma solução de uma forma tal que seja solúvel e possa ser precipitado.
- A **digestão ácida** (*wet ashing*) é um método quase sempre usado com amostras orgânicas.

Practical 1: Wet Digestion

<https://www.youtube.com/watch?v=qWR13pzOEK4>



Realização de uma análise gravimétrica tradicional

Estratégias e métodos gerais

- Essa solução ácida é então diluída com água em um balão volumétrico e analisada quanto ao seu teor de íon metálico.
- A **calcinação** (*dry ashing*) é um método de preparação de amostras no qual uma parte pesada de uma amostra é aquecida a uma temperatura elevada em uma cápsula de porcelana descoberta.
- Esse procedimento queima todo o material orgânico e deixa na cápsula os óxidos metálicos não voláteis.

Dry Ashing

<https://www.youtube.com/watch?v=N5kXnmG8MPg>



Realização de uma análise gravimétrica tradicional

Estratégias e métodos gerais

- A fusão é outra forma de pré-tratamento e de dissolução de amostras de rochas ou metais para análise de íons metálicos.
- Uma amostra pesada e em pó é misturada ao carbonato de sódio sólido, que atua como um agente de fusão, ou *fundente*.
- A mistura é colocada em um cadinho de platina e aquecida a uma temperatura incandescente.



Realização de uma análise gravimétrica tradicional

Filtração de precipitados

- É um processo no qual se usa um filtro para separar fisicamente um material sólido de um líquido.
- A mistura original do precipitado sólido e seu líquido circundante é chamada de '*slurry*'.
- O líquido que está em contato com o precipitado é conhecido como *sobrenadante* ou 'líquido sobrenadante'.



Realização de uma análise gravimétrica tradicional

Filtração de precipitados

- O **filtro** utilizado nesse método é uma estrutura porosa que forma uma barreira aos sólidos, mas que permite a passagem do líquido.
- O líquido que passa por esse filtro é chamado de *filtrado*.
- Existem dois tipos de método de filtração mais utilizados em gravimetria:



Realização de uma análise gravimétrica tradicional

Filtração de precipitados

- 1. Uso do papel de filtro e da ignição.** Após um precipitado ter sido coletado, o papel de filtro é queimado, restando para a pesagem somente o precipitado ou um resíduo sólido correlacionado.

A tabela a seguir mostra vários tipos de papel de filtro disponíveis para a coleta de precipitados como parte de uma análise gravimétrica.



Realização de uma análise gravimétrica tradicional

Filtração de precipitados

Tipo de papel de filtro	Tamanho das partículas retidas	Velocidade de filtração^a
Alta porosidade	$> 20 - 25 \mu\text{m}$	Rápida (~12 s/100 mL de água)
Média porosidade	$> 8 \mu\text{m}$	Média (~55 s/100 mL de água)
Baixa porosidade	$> 2,7 \mu\text{m}$	Lenta (~250 s/100 mL de água)

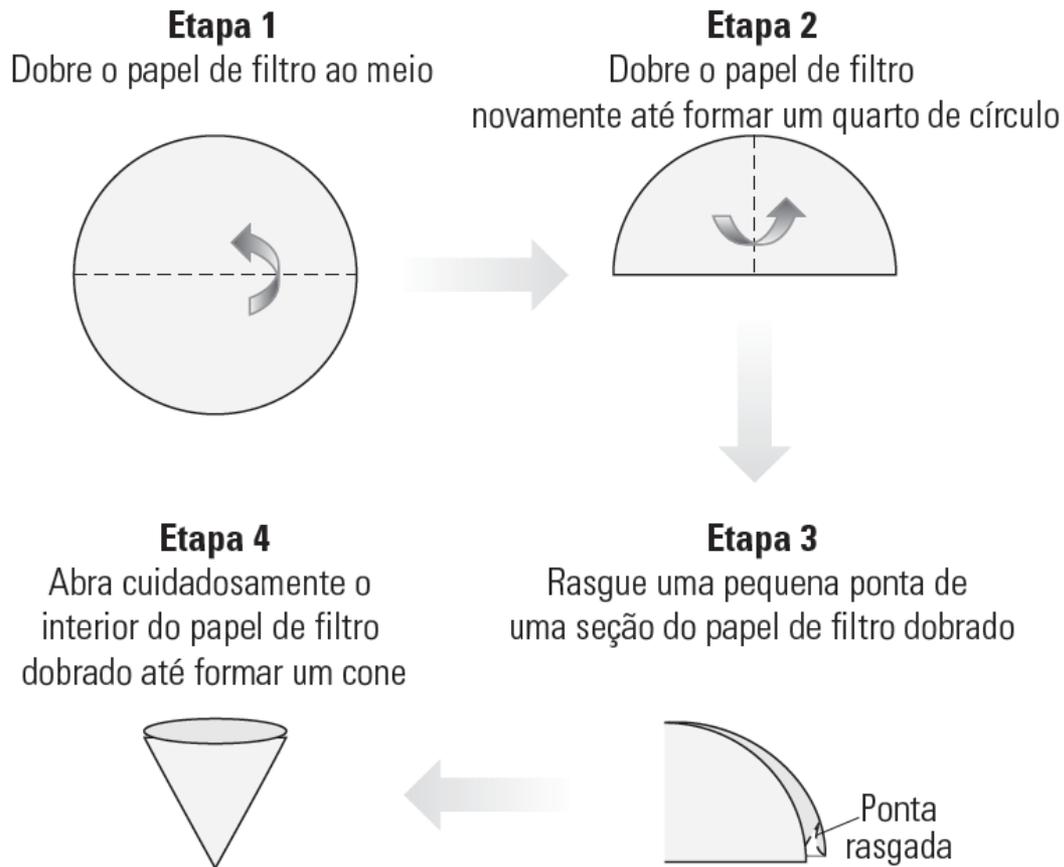


Realização de uma análise gravimétrica tradicional

Filtração de precipitados

Procedimento de preparação do papel de filtro para a coleta de um precipitado em análise gravimétrica.

**#QUÍMICA - FILTRAÇÃO
SIMPLES E A VÁCUO (PARTE 1)**
<https://www.youtube.com/watch?v=45EmhT322xE>



Realização de uma análise gravimétrica tradicional

Filtração de precipitados

Como não é possível remover fisicamente todo o precipitado coletado em um papel de filtro para pesagem, o papel é queimado. Esse processo é chamado de **ignição**.

Quando a ignição estiver concluída, o queimador é desligado e o cadinho posto para resfriar até atingir a temperatura ambiente.

É uma boa ideia que o aquecimento, o arrefecimento e a pesagem do cadinho sejam repetidos para assegurar que seu conteúdo realmente alcance uma massa constante.



Realização de uma análise gravimétrica tradicional

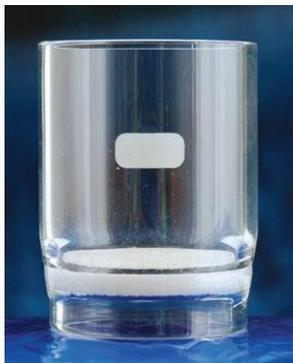
Filtração de precipitados

- 2. Uso de um cadinho poroso.** Para resultados exatos em uma análise gravimétrica, o cadinho deve ser limpo antes de usado para a filtração; é especialmente importante fazer passar por ele o solvente que será utilizado na etapa de filtração.

A filtração efetiva de um precipitado com um cadinho de vidro sinterizado começa com o posicionamento do cadinho em um balão de filtração, que é acoplado a um dispositivo conhecido como aspirador (figura a seguir).



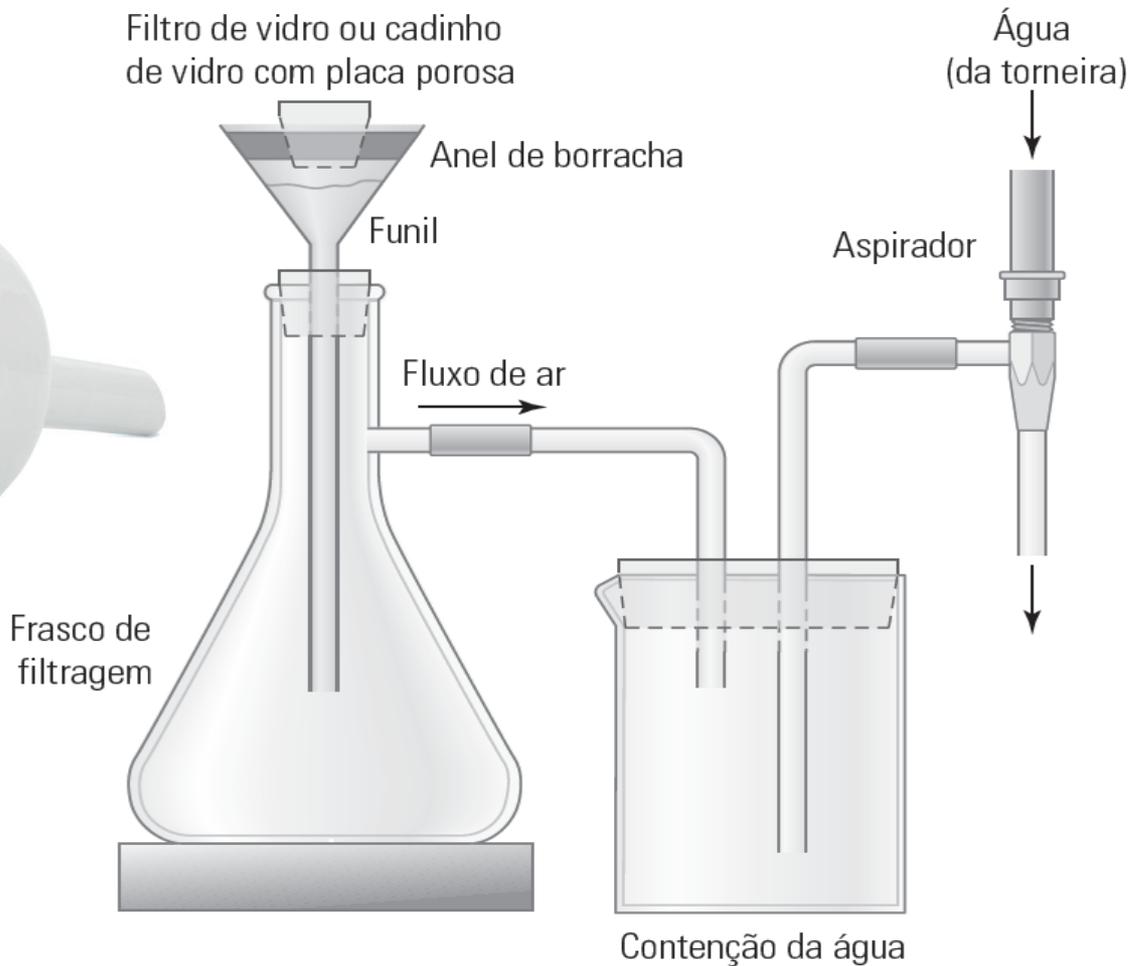
Realização de uma análise gravimétrica tradicional



Funil de Buchner



**#QUÍMICA -
FILTRAÇÃO SIMPLES
E A VÁCUO (PARTE 2)**
<https://www.youtube.com/watch?v=vc2l90yjkxw>



Realização de uma análise gravimétrica tradicional

Filtração de precipitados

A limpeza e a lavagem ajudam a remover contaminações remanescentes de usos anteriores.

O cadinho é então seco em uma mufla, geralmente colocado em uma proveta mais larga e descoberta que serve para protegê-lo de um derramamento ou do contato com substâncias no fundo da mufla, o que pode ocorrer se ele não tiver sido devidamente limpo e/ou se várias pessoas o estiverem usando simultaneamente. Após a secagem, determina-se a massa do cadinho vazio.



Realização de uma análise Gravimétrica tradicional



Secagem e pesagem de precipitados

- O **dessecador** é um recipiente usado para secar ou armazenar amostras em um local seco.
- **Dessecante** – um agente de secagem usado para remover toda a água do ar no dessecador. É um material que possui grande afinidade com a água e o vapor.
- Uma vez que desejamos um alto nível de exatidão ao usarmos um método gravimétrico, todas as medições de massa nessa técnica devem ser realizadas utilizando-se uma balança analítica.



Realização de uma análise gravimétrica tradicional

Métodos para a obtenção de precipitados de alta qualidade

- **Precipitação da solução homogênea.** Nela, o agente de precipitação se forma lentamente em uma solução após ela ser agitada e se tornar homogênea.

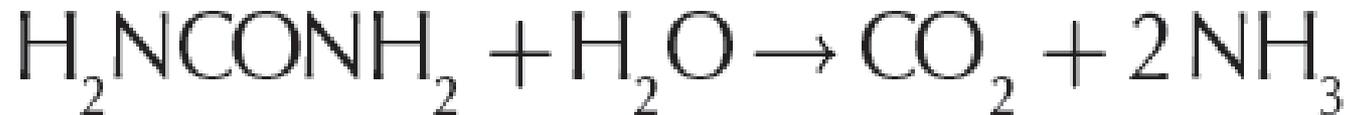
Um bom exemplo desse método é a geração homogênea de íons hidróxido para uso na precipitação de íons Fe^{3+} como hidróxido de ferro.



Realização de uma análise gravimétrica tradicional

Métodos para a obtenção de precipitados de alta qualidade

Essa tarefa é realizada usando-se ureia:



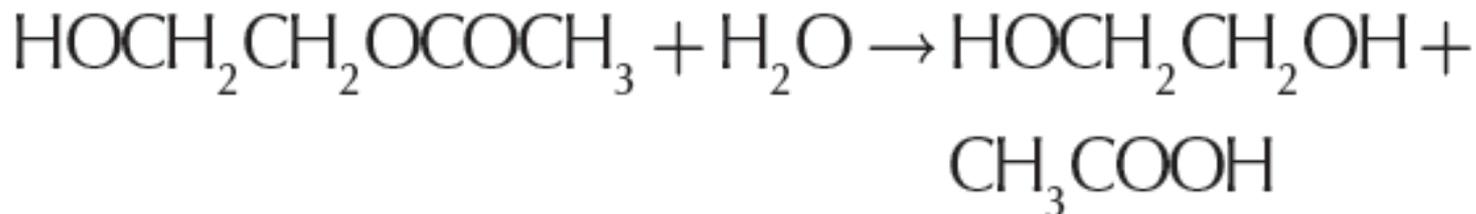
A amônia tende a permanecer presente em uma forma dissolvida que pode então passar por uma reação ácido-base muito rápida com a água para formar íons hidróxido e íons amônio.



Realização de uma análise gravimétrica tradicional

Métodos para a obtenção de precipitados de alta qualidade

Também é possível usar a precipitação de uma solução homogênea em reações de precipitação que exijam um pH ácido.



Equilíbrio solubilidade 5 - Gravimetria - Precipitação em solução homogênea Determinação de chumbo

<https://www.youtube.com/watch?v=PlsXnQWYCcg>



Realização de uma análise gravimétrica tradicional

Métodos para a obtenção de precipitados de alta qualidade

- **Lavagem de precipitados.** É preciso lavar o precipitado com uma solução capaz de substituir seus íons adsorvidos (Cl^- e Na^+ em nosso exemplo específico) por outros íons que depois possam ser removidos por outros meios.

Muitas vezes, essa lavagem ocorre por meio de uma solução que contém um composto iônico capaz de substituir tais íons, mas que tem íons que podem ser removidos por um processo como o aquecimento.



Realização de uma análise gravimétrica tradicional

Métodos para a obtenção de precipitados de alta qualidade

- **Reprecipitação de Ostwald.** Essa técnica envolve o aquecimento de um precipitado em sua solução original a uma temperatura próxima à do ponto de ebulição da solução.

Após esse processo ter sido aprovado e cristais maiores terem sido obtidos, a solução é gradualmente resfriada e filtrada para a coleta do precipitado.



Exemplos de métodos gravimétricos

Precipitação de prata com cloreto



Nesse método, é preciso que nos certifiquemos de que estamos aplicando condições que permitirão que essencialmente todos os íons prata se precipitem como AgCl.

Também precisamos que o precipitado seja o mais puro possível, pois assumiremos em nossa análise que ele contém apenas AgCl.

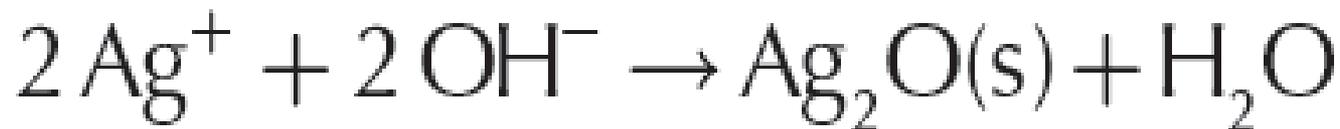


Exemplos de métodos gravimétricos

Precipitação de prata com cloreto

Ainda temos que precipitar uma fração alta do analito a ponto de a parte não precipitada ser demasiado pequena para ser percebida na etapa de pesagem.

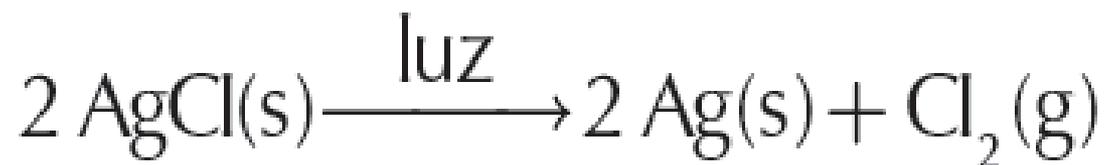
Há algumas características especiais a se destacar. Por exemplo, o ácido nítrico concentrado é adicionado à amostra dissolvida para impedir a precipitação de óxido de prata que ocorreria em um pH de aproximadamente 7,3:



Exemplos de métodos gravimétricos

Precipitação de prata com cloreto

Recomenda-se realizar a precipitação de AgCl sob luz fraca,



Entretanto, esse processo levará a erros ao tentarmos determinar a quantidade de prata na amostra com base na massa do produto (agora, uma mistura de Ag com AgCl).



Exemplos de métodos gravimétricos

Precipitação de prata com cloreto

Para facilitar os cálculos em uma análise gravimétrica, às vezes se usa um fator gravimétrico.

Trata-se de um fator de conversão que pode ser utilizado na multiplicação da massa medida do precipitado para que se obtenha a massa do analito desejado.

O valor do fator gravimétrico vai depender do analito a ser examinado e da fórmula do precipitado que contém o analito.



Exemplos de métodos gravimétricos

Precipitação de prata com cloreto

Por exemplo, o fator gravimétrico do cloreto quando se usa um precipitado de AgCl seria o seguinte:

$$\frac{35,453 \text{ g Cl}}{\text{mol Cl}} \cdot \frac{1 \text{ mol Cl}}{1 \text{ mol AgCl}} \cdot \frac{1 \text{ mol AgCl}}{143,321 \text{ g AgCl}} = 0,2474 \text{ g Cl/g AgCl}$$

Quando se aplica um fator gravimétrico, é importante incluir nele um número maior de algarismos significativos que estarão presentes em qualquer uma das massas experimentais empregadas no cálculo do resultado da análise.



Exemplos de métodos gravimétricos

Precipitação de ferro com hidróxido

O segundo tipo de análise gravimétrica que examinaremos é um método para a análise de ferro. Infelizmente, há muitos problemas associados a essa análise:

- o precipitado resultante é gelatinoso, difícil de ser filtrado e coprecipita muitas substâncias que podem estar presentes na solução a partir da qual o ferro se precipita;
- o precipitado se torna coloidal quando a força iônica da solução sobrenadante é baixa;



Exemplos de métodos gravimétricos

Precipitação de ferro com hidróxido

- muitas amostras contêm íons como Al^{3+} e Cr^{3+} , o que pode formar precipitados de hidróxido insolúveis;
- o ferro costuma estar em solução, pelo menos parcialmente, como Fe^{2+} , que não se precipita com o hidróxido até um pH bem mais elevado do que o necessário para Fe^{3+} .

Em um método gravimétrico, várias etapas podem ser seguidas para superar esses problemas:



Exemplos de métodos gravimétricos

Precipitação de ferro com hidróxido

- as amostras podem ser aquecidas com um agente oxidante suave para converter Fe^{2+} em Fe^{3+} ;
- o pH é elevado para promover a precipitação pela adição de amônia, em vez de NaOH;
- a amônia é altamente volátil e pode ser facilmente retirada da amostra final;
- a amônia é adicionada lentamente e com agitação durante o processo de precipitação.



Exemplos de métodos gravimétricos

Precipitação de ferro com hidróxido

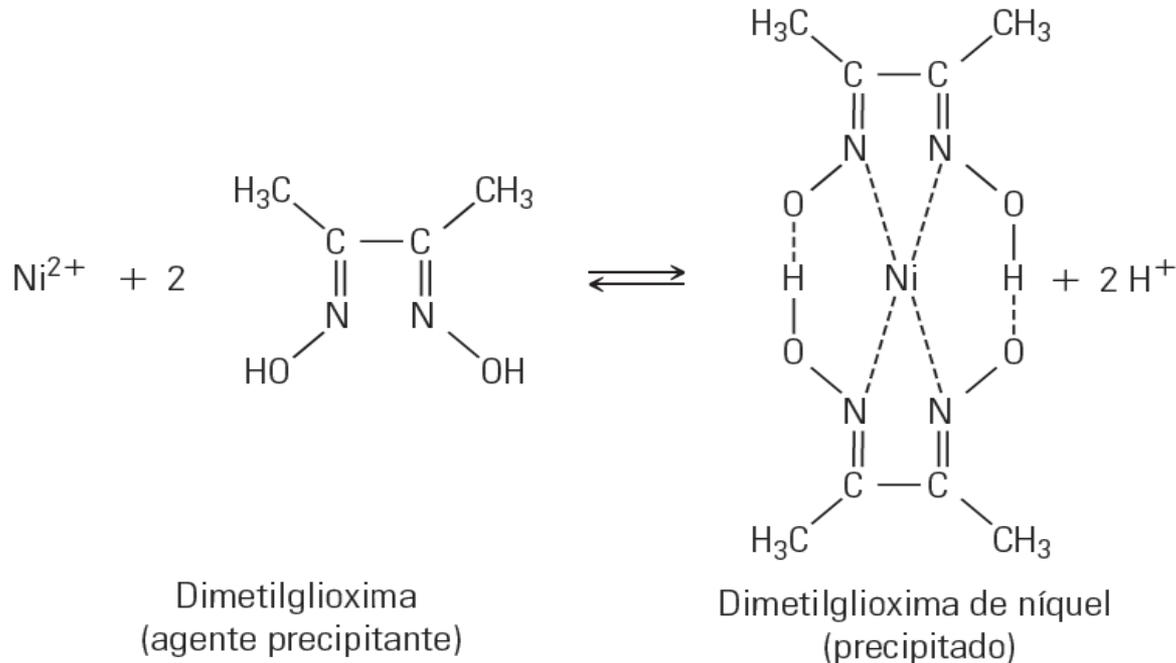
- O precipitado é então redissolvido adicionando-se HCl para baixar o pH. O precipitado final é filtrado em papel.
- Por fim, o precipitado restante é lavado no papel de filtro com mais da solução de lavagem de nitrato de amônio.
- O precipitado de hidróxido de ferro(III) gelatinoso presente nesse ponto é a seguir submetido à ignição.
- O precipitado incinerado é tratado com algumas gotas de ácido nítrico, após é reincinerado, resfriado e pesado.



Exemplos de métodos gravimétricos

Precipitação de níquel com dimetilgloxima (dmg)

- Íons níquel se precipitam na presença de dmg a partir de uma solução de amoníaco neutra ou fracamente básica.



Exemplos de métodos gravimétricos

Precipitação de níquel com dimetilglioxima

Cada molécula de dmg forma ligações de hidrogênio com um outro equivalente de dmg para aumentar a estabilidade do complexo.

Esse precipitado é então filtrado através de um cadinho de vidro sinterizado, seco a 110 °C e pesado.

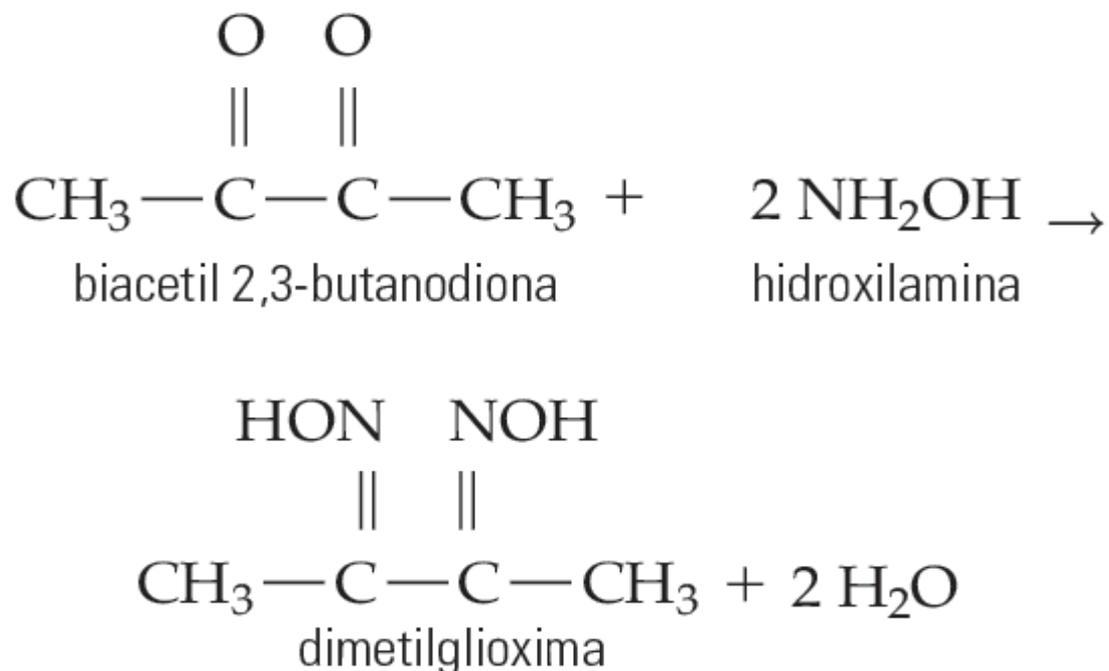
O precipitado que se forma inicialmente é de cristais muito pequenos que às vezes parecem subir pelas paredes ou até para fora do béquer no qual o precipitado foi feito.



Exemplos de métodos gravimétricos

Precipitação de níquel com dimetilgloxima

Essa é uma situação em que a **precipitação de solução homogênea** pode ser útil. Nesse caso,



Exemplos de métodos gravimétricos

Análise de combustão

- Trata-se de um método no qual uma amostra é queimada para medir a quantidade relativa de carbono, hidrogênio e outros elementos.
- A análise gravimétrica serve então para determinar a massa dos gases liberados e usar essa informação junto com a massa original da amostra para determinar sua composição original.
- Examinamos as massas de certos gases que se formam enquanto queimamos a amostra.



Exemplos de métodos gravimétricos

Análise de combustão

- Todo o carbono na amostra deve combinar com o oxigênio para formar dióxido de carbono, e todo o hidrogênio deve reagir com o oxigênio para formar água. Esse processo pode ser representado por:

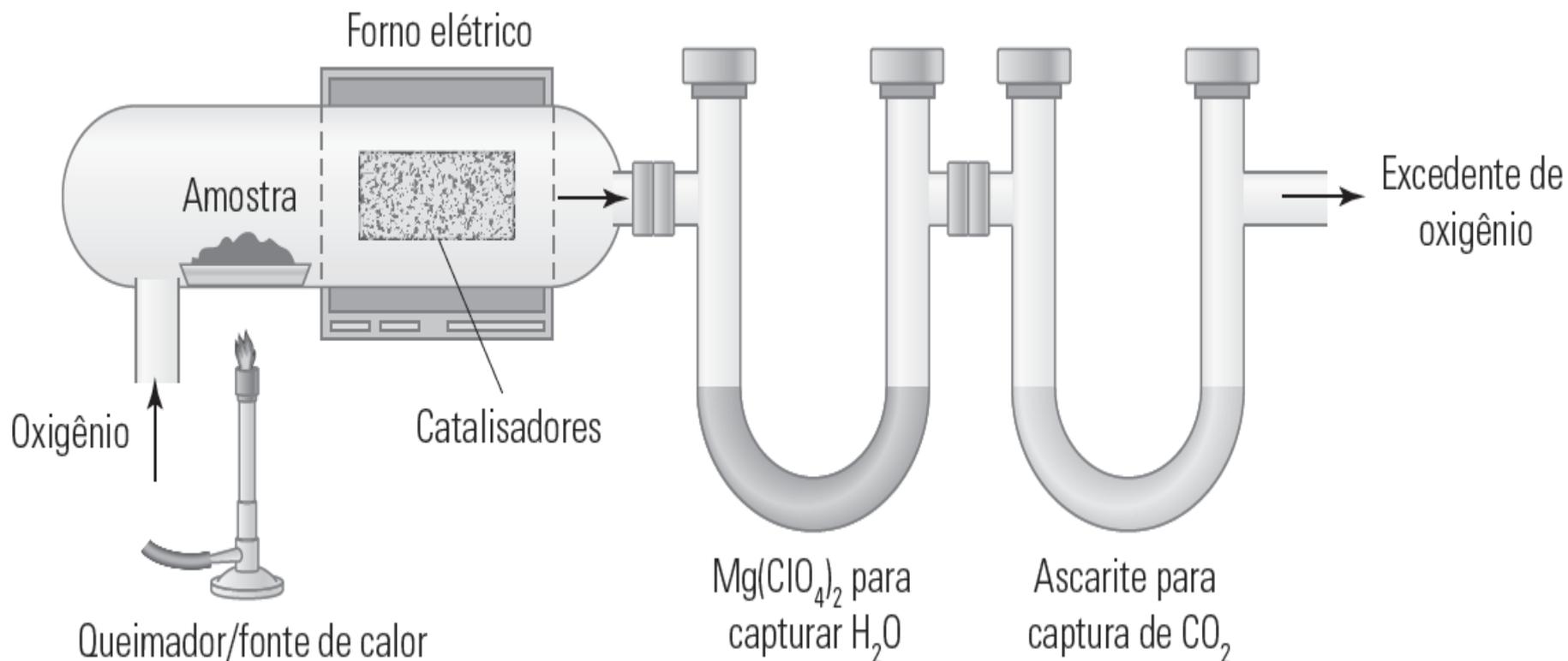


- Um exemplo de tal dispositivo é mostrado na figura a seguir.



Exemplos de métodos gravimétricos

Análise de combustão



Exemplos de métodos gravimétricos

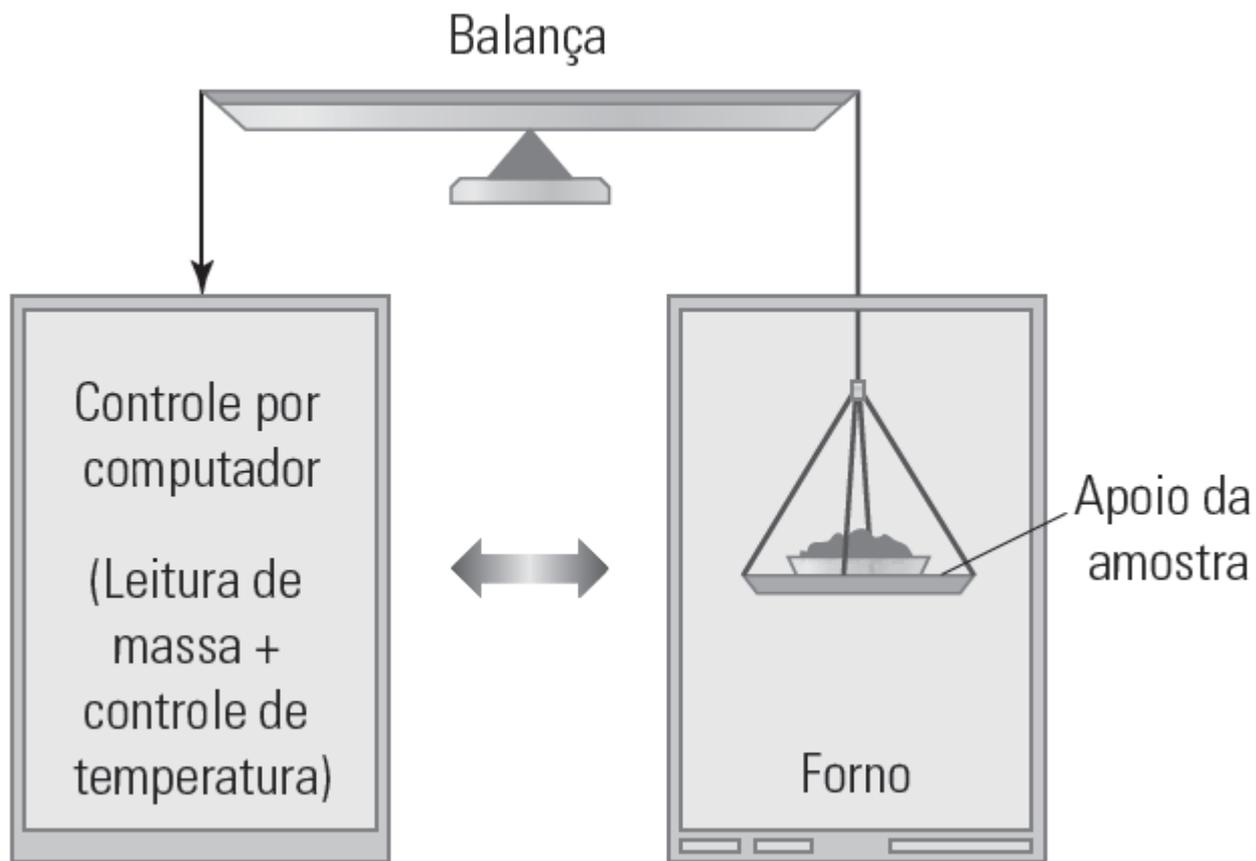
Análise termogravimétrica

- Trata-se de uma técnica na qual a massa de uma amostra é medida de acordo com a variação de temperatura da amostra.
- O instrumento que realiza esse tipo de estudo é conhecido como *termobalança* (veja a figura a seguir), que consiste em uma balança analítica de alta qualidade acompanhada de um forno para aquecer a amostra de modo controlado.



Exemplos de métodos gravimétricos

Análise termogravimétrica



Exemplos de métodos gravimétricos

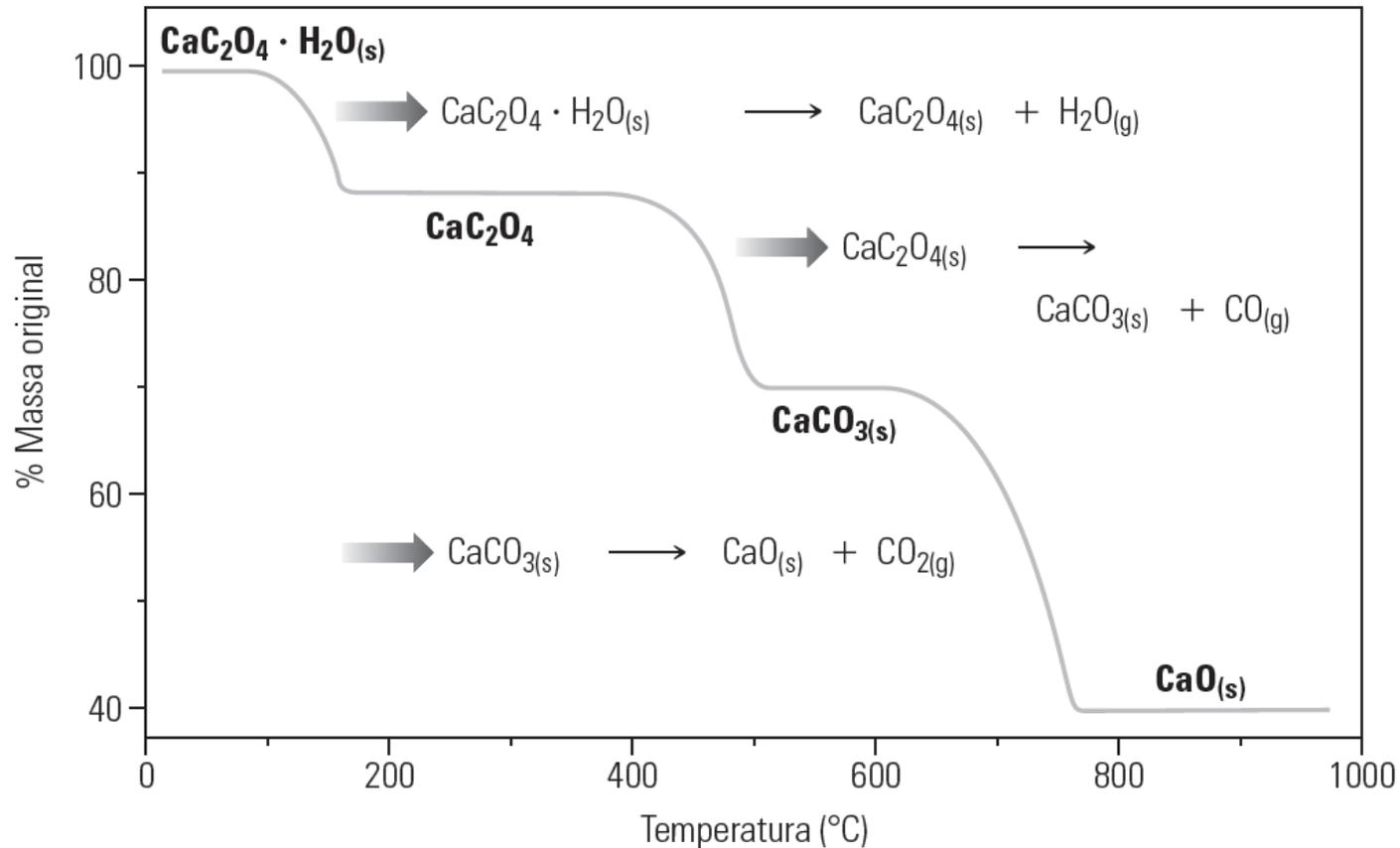
Análise termogravimétrica

- A análise termogravimétrica é valiosa para analisar como uma amostra muda de acordo com a temperatura.
- Essa informação é representada por um gráfico chamado *curva termogravimétrica*, no qual a massa medida da amostra é plotada em função da temperatura
- Veja exemplo na figura a seguir.



Exemplos de métodos gravimétricos

Análise termogravimétrica



Literatura

Fonte dos Slides:

Química Analítica e Análise Quantitativa
Hage/Carr - Pearson/Prentice Hall

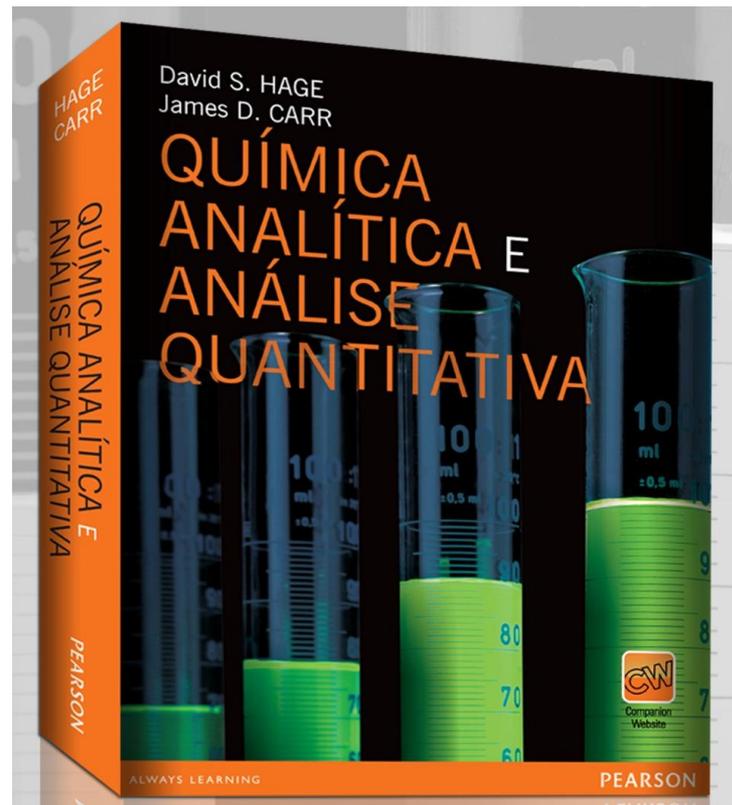
Material Prof. Pedro Silva,
Universidade Fernando Pessoa, Porto, Portugal

Outra literatura:

Análise Química Quantitativa Vogel -
Jeffery/Bassett/Mendham/Denney
LTC Editora

Química - A Ciência Central, 9ª Edição - Pearson/Prentice Hall

Química Geral - Vol. 1 - Brady/Humiston – 2ª Edição – LTC Editora



Prova

Fazer em casa. Escrever a mão e enviar fotografia da prova antes da próxima aula. Indicar como os cálculos são feitos (algarismos significativos / incerteza absoluta).

1. O ácido monocloroacético (ClCH_2COOH) utilizado como conservante em 100,0 mL de uma bebida carbonatada foi extraído em éter dietílico e então retornado à solução aquosa como $\text{ClCH}_2\text{COO}^-$ pela extração com NaOH 0,1 mol/L. Esse extrato aquoso foi acidificado e tratado com 50,0 mL de AgNO_3 0,04521 mol/L. Após a filtração do cloreto de prata, o filtrado foi titulado com 10,43 mL de uma solução tiosulfato de amônio. A titulação de um branco, submetido ao mesmo processo, necessitou de 22,98 mL do NH_4SCN . Determine a massa, em mg, de ClCH_2COOH (MM = 94,5 g/mol) na amostra.



2. O arsênio presente em 1,010 g de amostra de pesticida foi convertido em H_3AsO_4 após devido tratamento. O Ácido foi então neutralizado e 40,0 mL de AgNO_3 0,06222 mol/L foram adicionados para precipitar quantitativamente o arsênio como Ag_3AsO_4 . O excesso de Ag^+ no filtrado e nas lavagens do precipitado foi titulado com 10,76 mL de KSCN 0,100 mol/L. Calcule a % de As_2O_3 (MM = 197,8 g/mol) na amostra.



Videos

Practical 1: Wet Digestion

<https://www.youtube.com/watch?v=qWR13pzOEK4>

Dry Ashing

<https://www.youtube.com/watch?v=N5kXnmG8MPg>

#QUÍMICA - FILTRAÇÃO SIMPLES E A VÁCUO (PARTE 1)

<https://www.youtube.com/watch?v=45EmhT322xE>

#QUÍMICA - FILTRAÇÃO SIMPLES E A VÁCUO (PARTE 2)

<https://www.youtube.com/watch?v=vc2l90yjkxw>

Equilíbrio solubilidade 5 - Gravimetria - Precipitação em solução homogênea Determinação de chumbo

<https://www.youtube.com/watch?v=PlsXnQWYCcg>

