

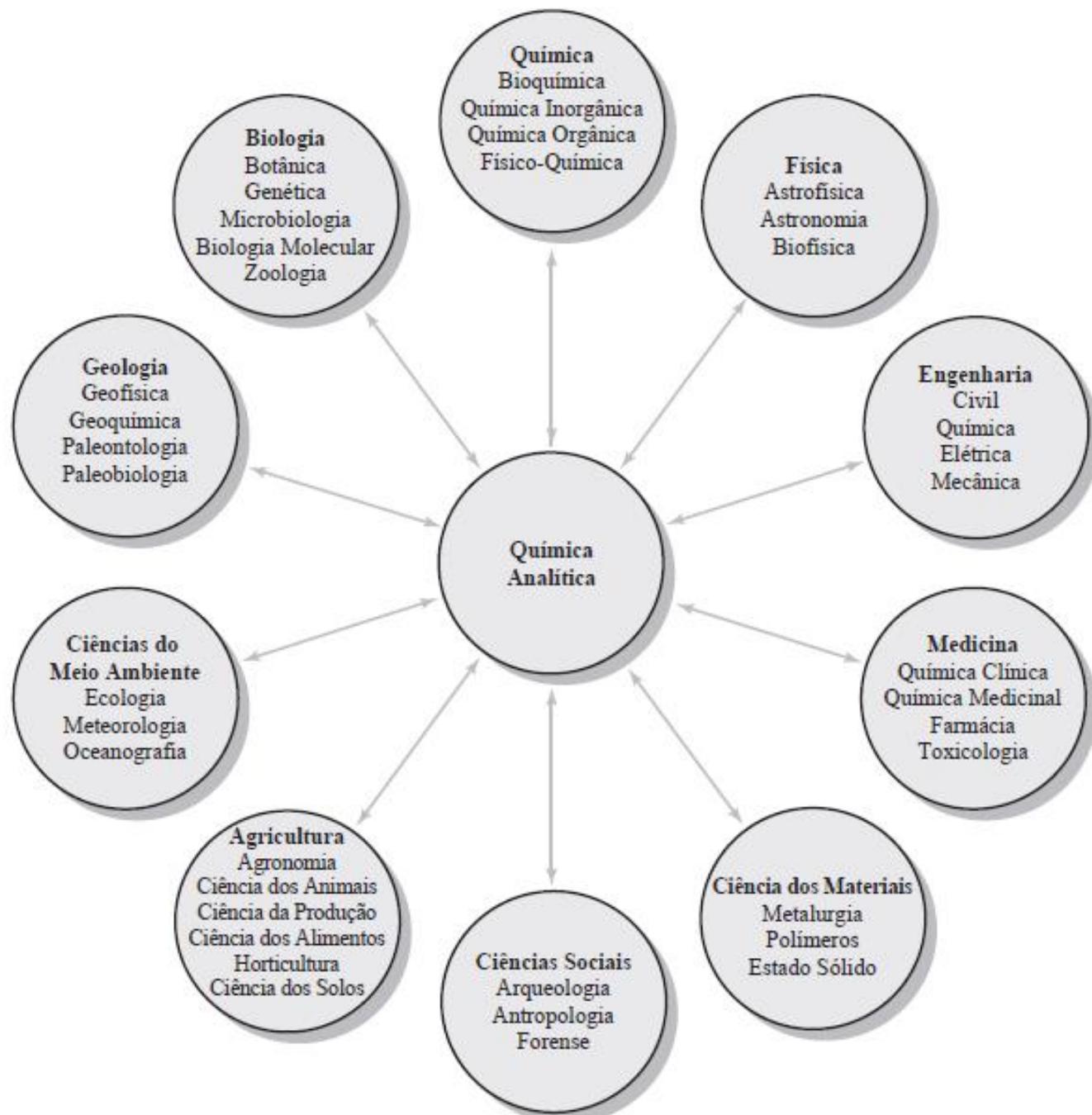
A row of Erlenmeyer flasks containing a pink liquid, with handwritten numbers on them, set against a blue background. The flasks are arranged in a line, receding into the distance. The liquid level is consistent across all flasks. The background is a solid, light blue color.

Introdução à Química Analítica

Prof^a Dr^a Cibele Maria Stivanin de Almeida

Química Analítica

- ◉ A química analítica é uma ciência de medição que consiste em um conjunto de ideias e métodos poderosos que são úteis em todos os campos da ciência e medicina;



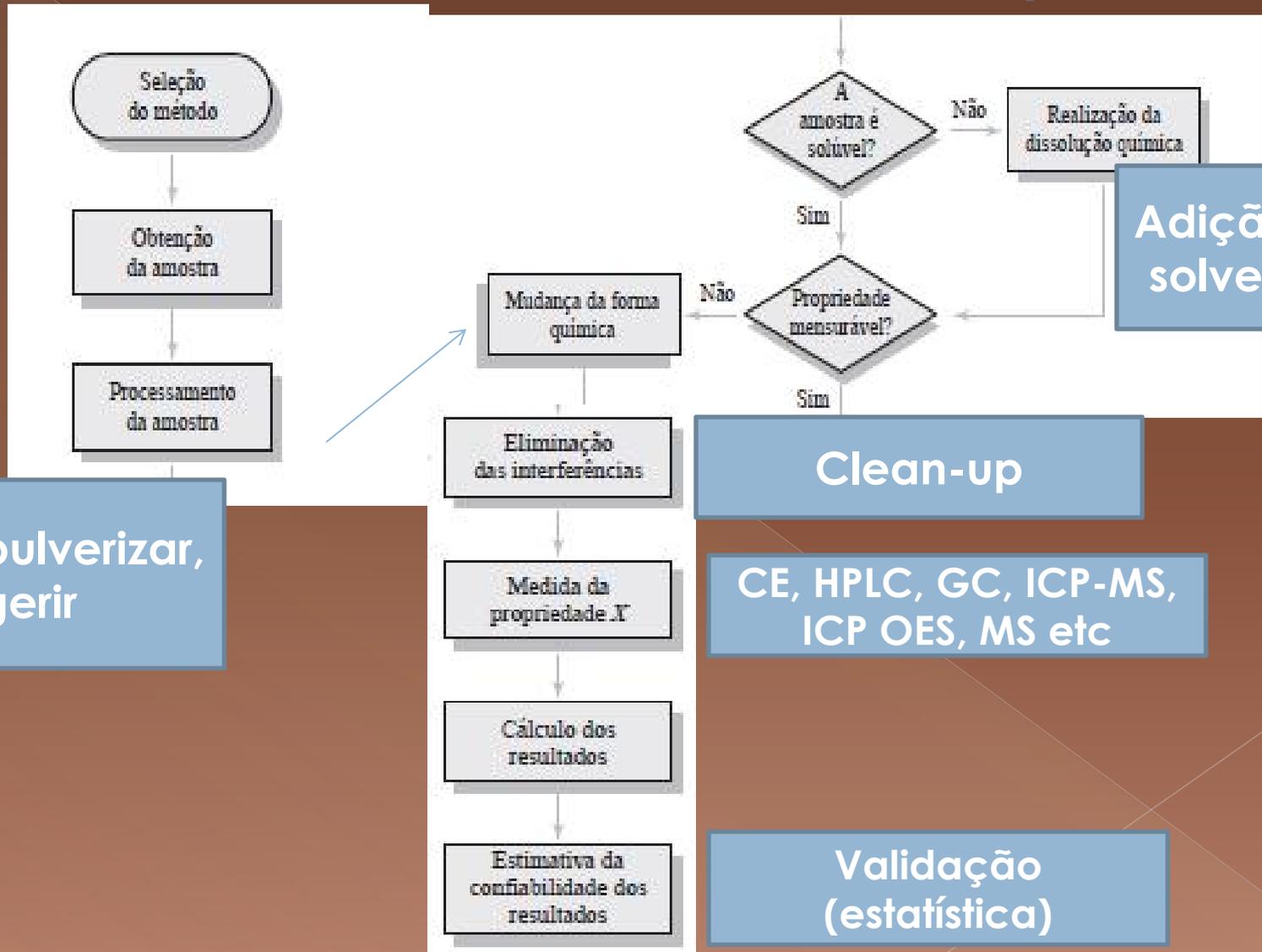
Tipos de análise

- Análise Qualitativa
- Análise Quantitativa



Química
Analítica
Instrumental

Análise Quantitativa Típica



Triturar, pulverizar, digerir

Adição de solventes

Clean-up

CE, HPLC, GC, ICP-MS, ICP OES, MS etc

Validação (estatística)

Análise Quantitativa Típica

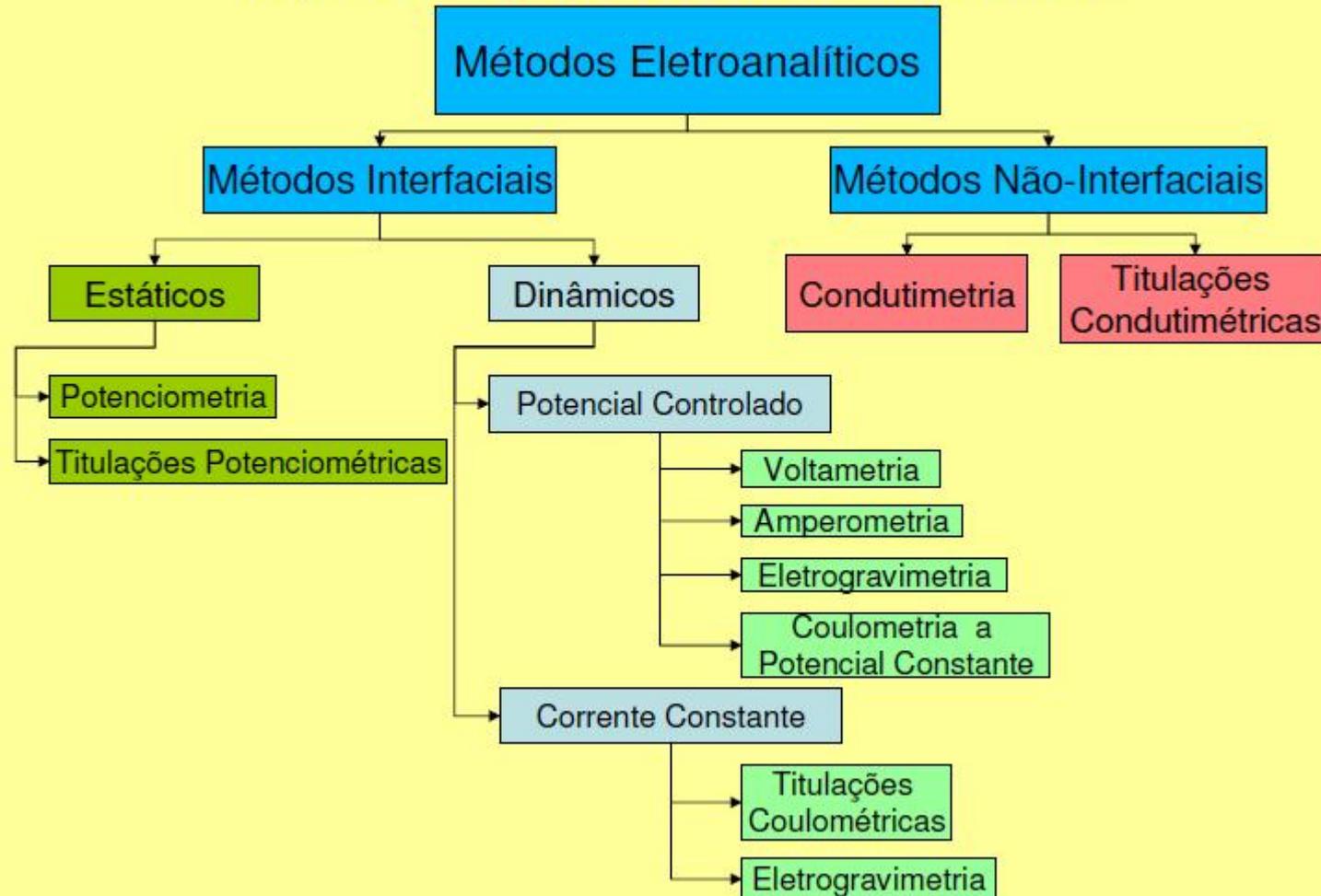
- Analito: o que se quer analisar?
- Matriz: “onde” está o analito?
- Características da matriz: estudo prévio

- Obtenção da amostra: procedimento de amostragem
- Formas de tratamento da amostra

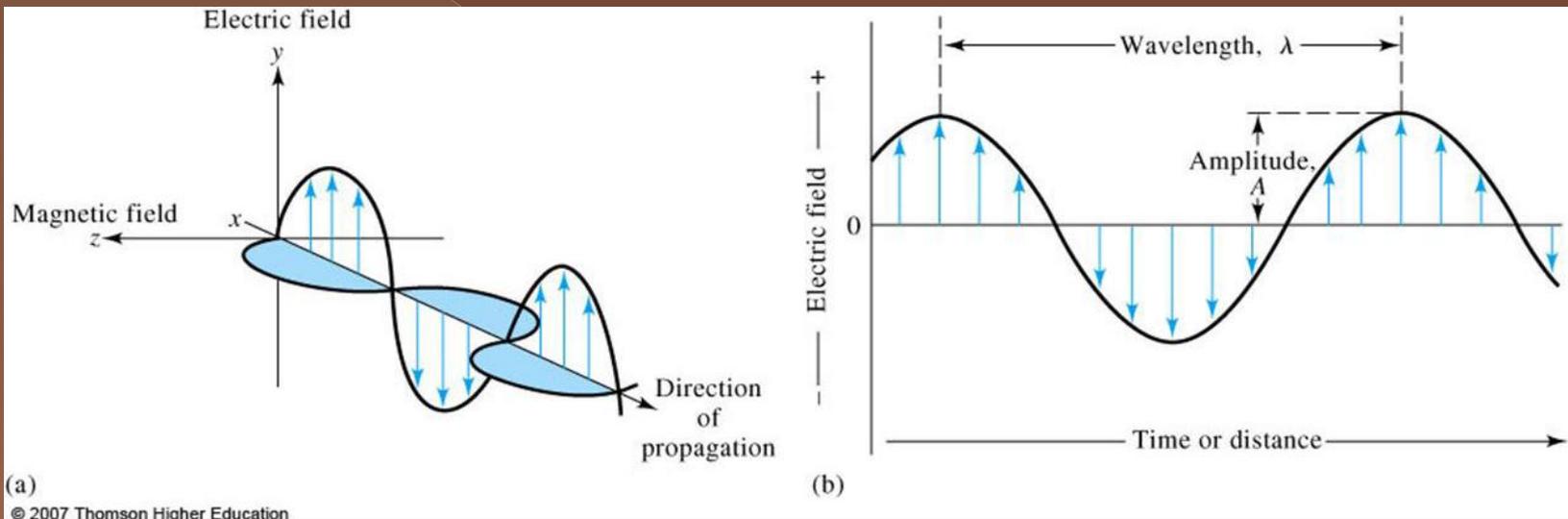
Análise Quantitativa

- Métodos gravimétricos;
- Métodos volumétricos;
- Métodos eletroanalíticos;
- Métodos espectroscópicos;
- Métodos espectrométricos;

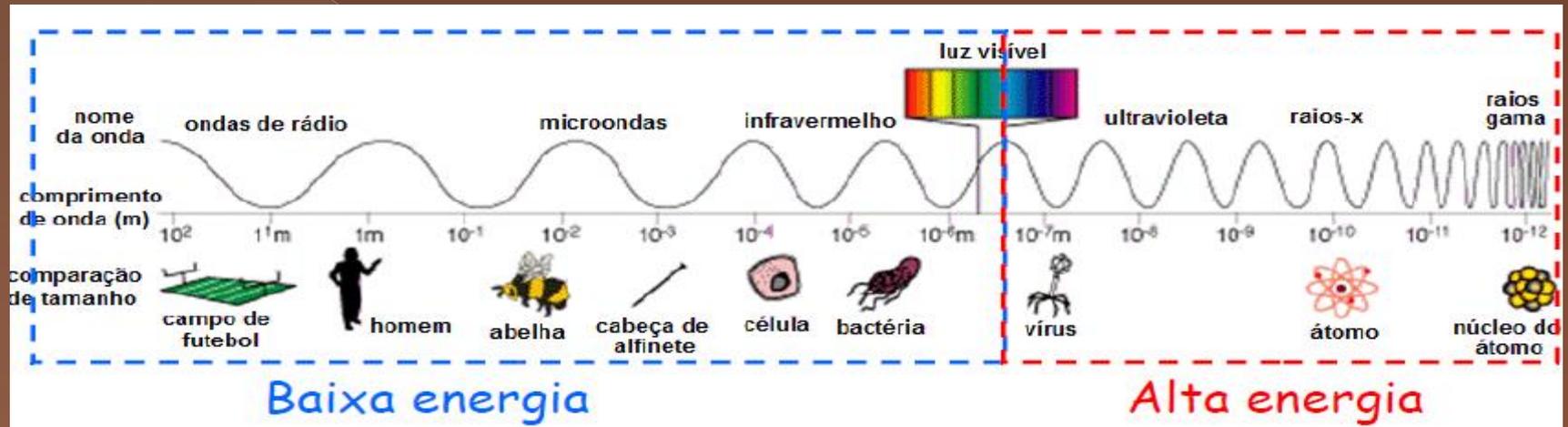
Tipos de métodos eletroanalíticos



Métodos espectroscópicos



Métodos espectroscópicos



$E = \text{energia}$

$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda}$$

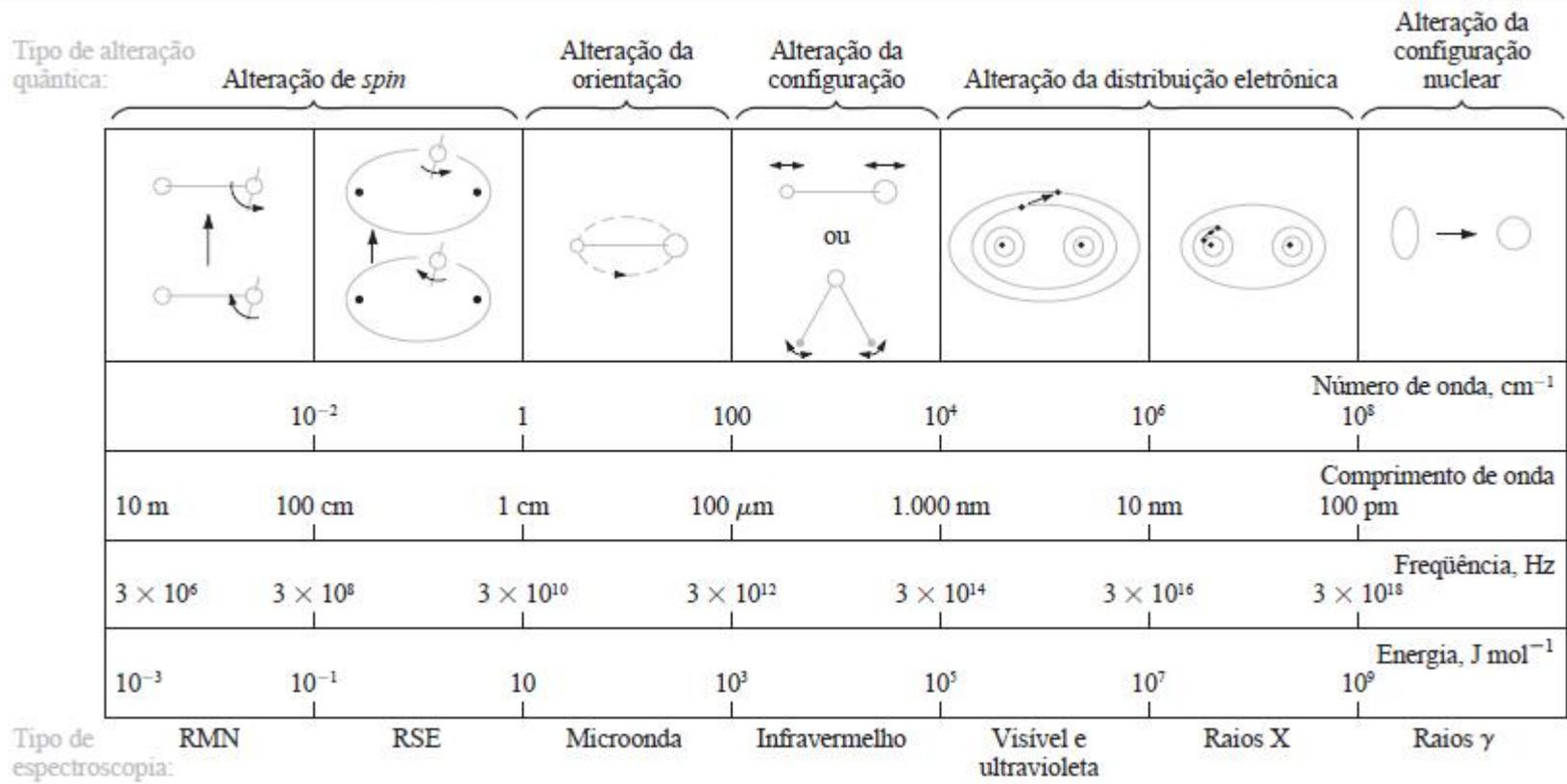
$h = \text{constante de Planck } (6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s})$

$\nu = \text{frequência}$

$c = \text{velocidade da luz } (2,998 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1})$

$\lambda = \text{comprimento de onda}$

O espectro eletromagnético



Interações com a matéria

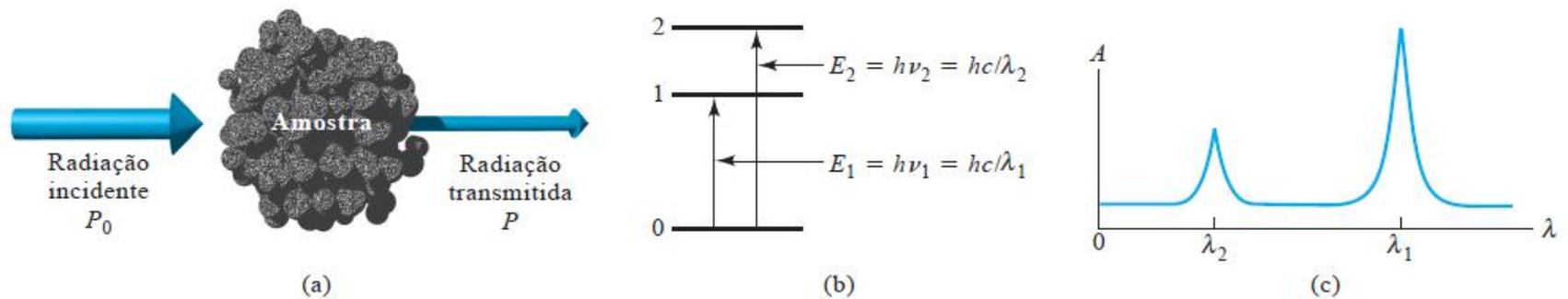
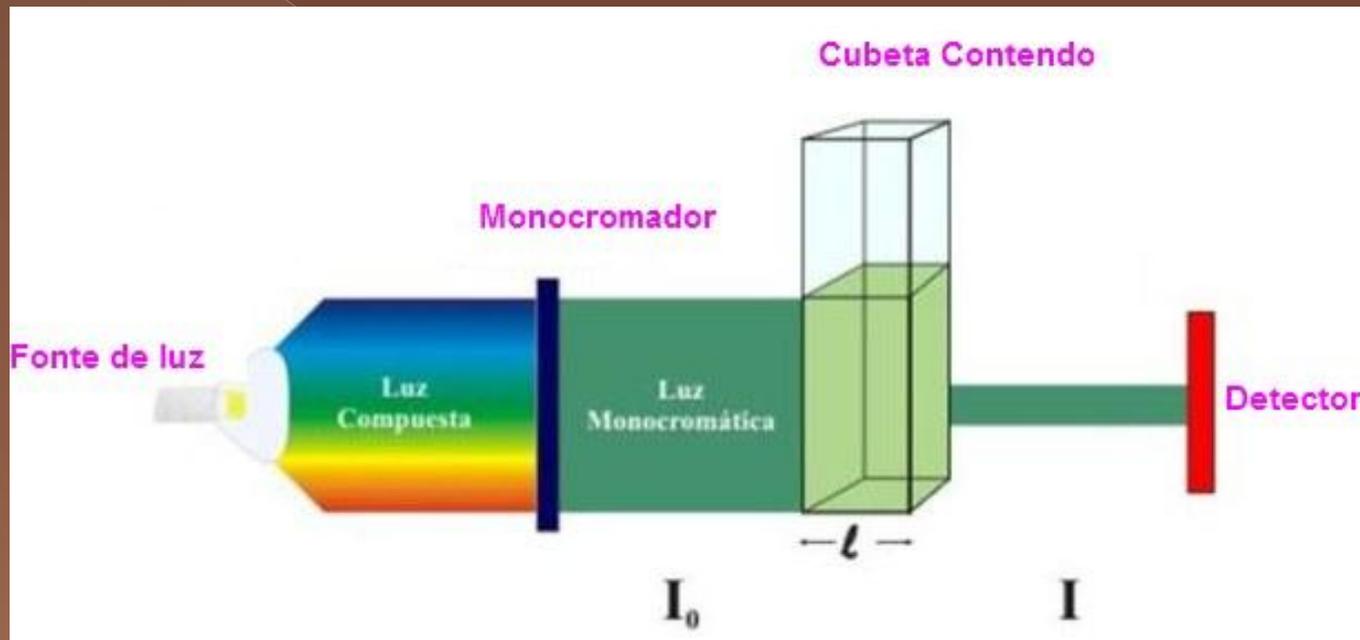


Figura 24-5 Métodos de absorção. A radiação com potência radiante incidente igual a P_0 pode ser absorvida pelo analito, resultando em um feixe transmitido de menor potência P . Para que a absorção ocorra, a energia do feixe incidente deve corresponder a uma das diferenças de energia mostradas em (b). O espectro de absorção resultante é exposto em (c).

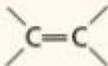
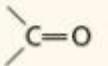
UV e Visível

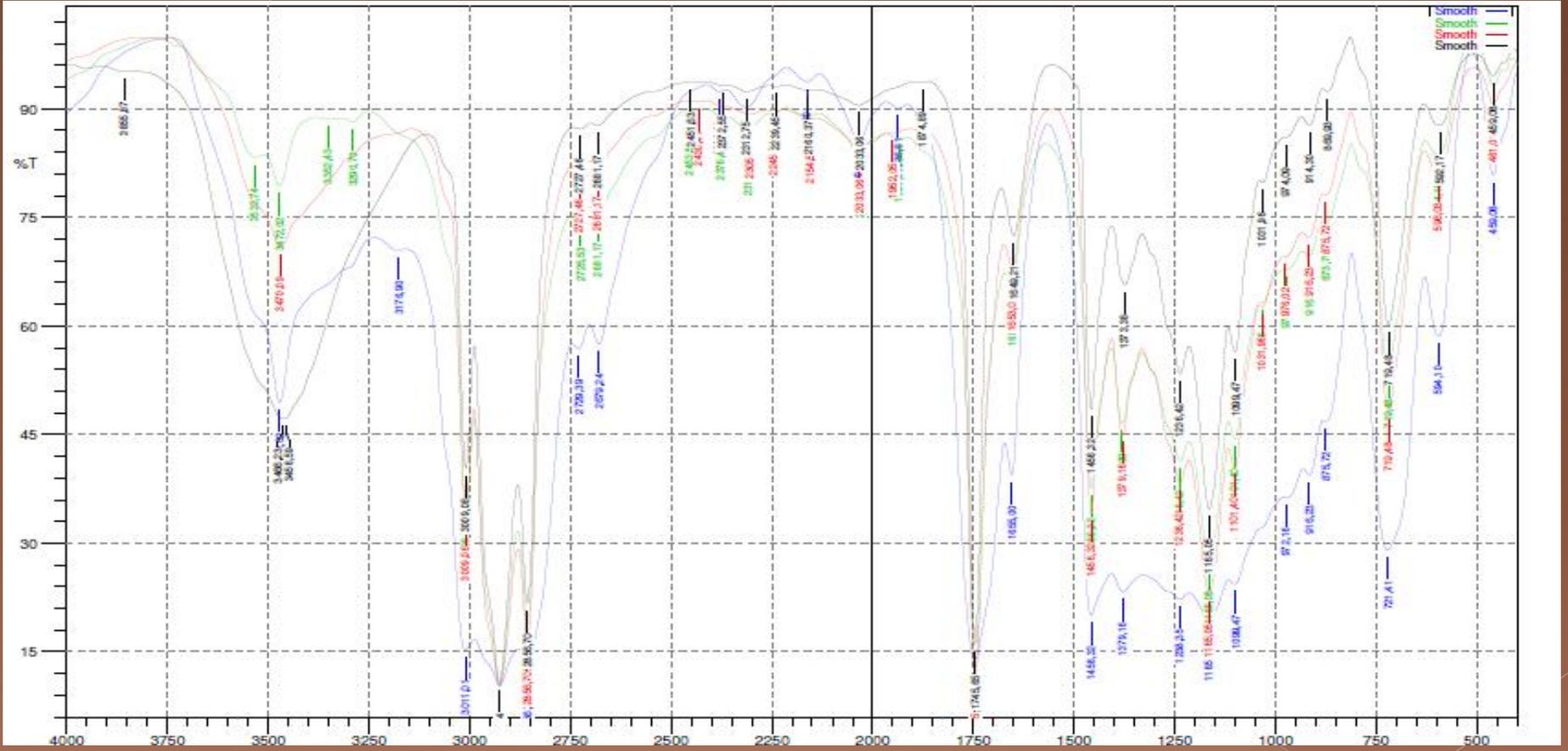


$$A = -\log T = \log \frac{P_0}{P}$$

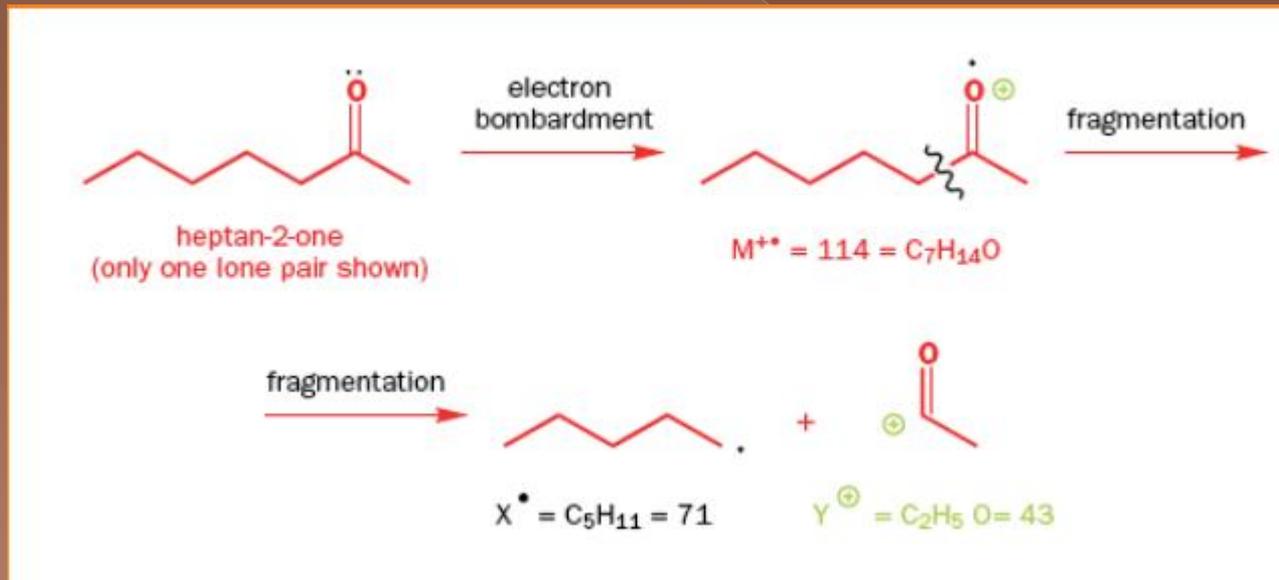
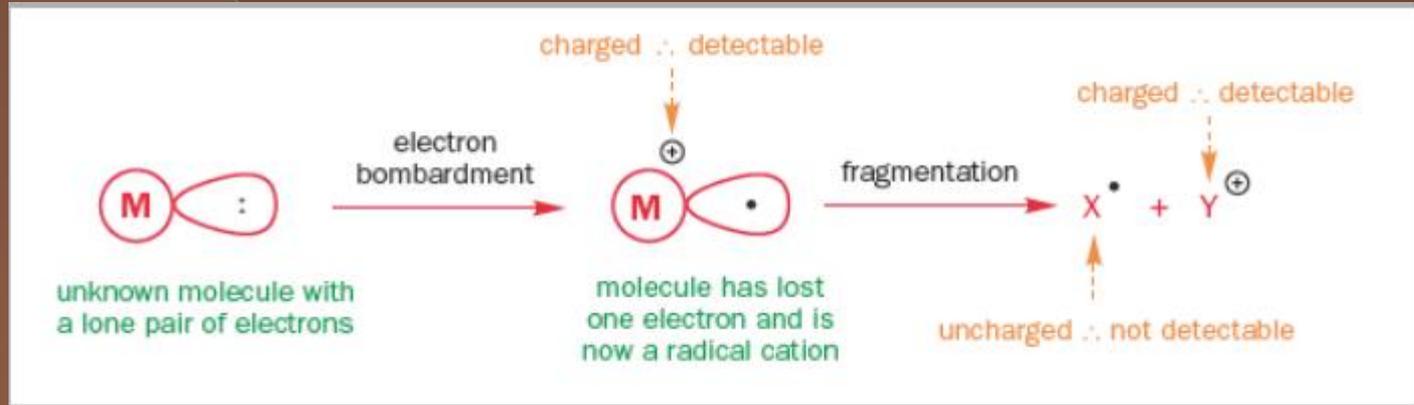
Infravermelho

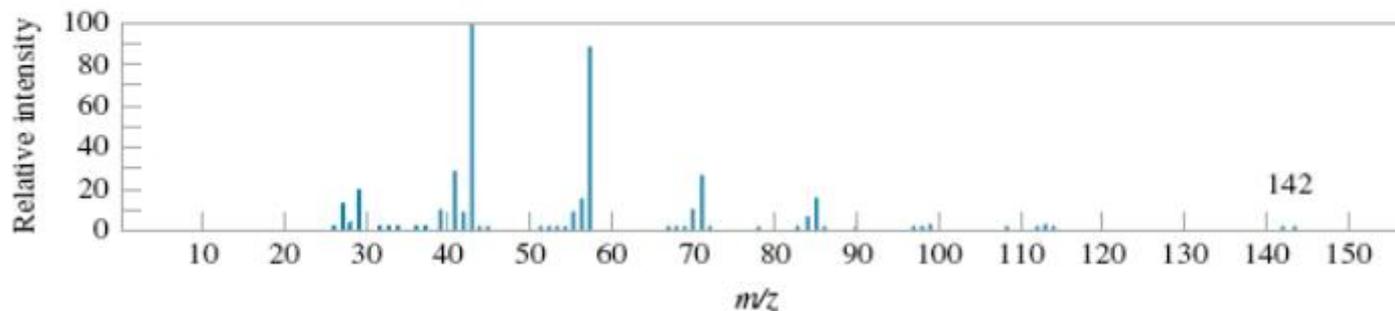
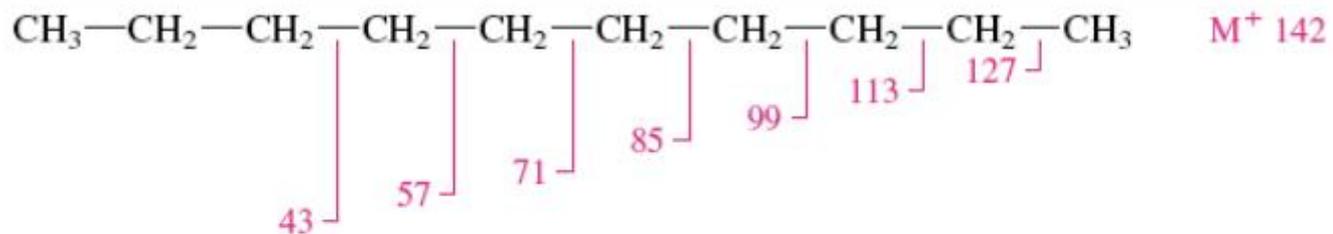
- grupos funcionais específicos absorvem em regiões características.

Structural unit	Frequency, cm^{-1}	Structural unit	Frequency, cm^{-1}
Stretching vibrations			
Single bonds		Double bonds	
—O—H (alcohols)	3200–3600		1620–1680
—O—H (carboxylic acids)	2500–3600		
	3350–3500	Aldehydes and ketones	1710–1750
sp C—H	3310–3320	Carboxylic acids	1700–1725
sp^2 C—H	3000–3100	Acid anhydrides	1800–1850 and 1740–1790
sp^3 C—H	2850–2950	Acyl halides	1770–1815
sp^2 C—O	1200	Esters	1730–1750
sp^3 C—O	1025–1200	Amides	1680–1700
		Triple bonds	
		—C≡C—	2100–2200
		—C≡N	2240–2280



Espectrometria de massas





Espectro de massa do Decano

Espectrometrias

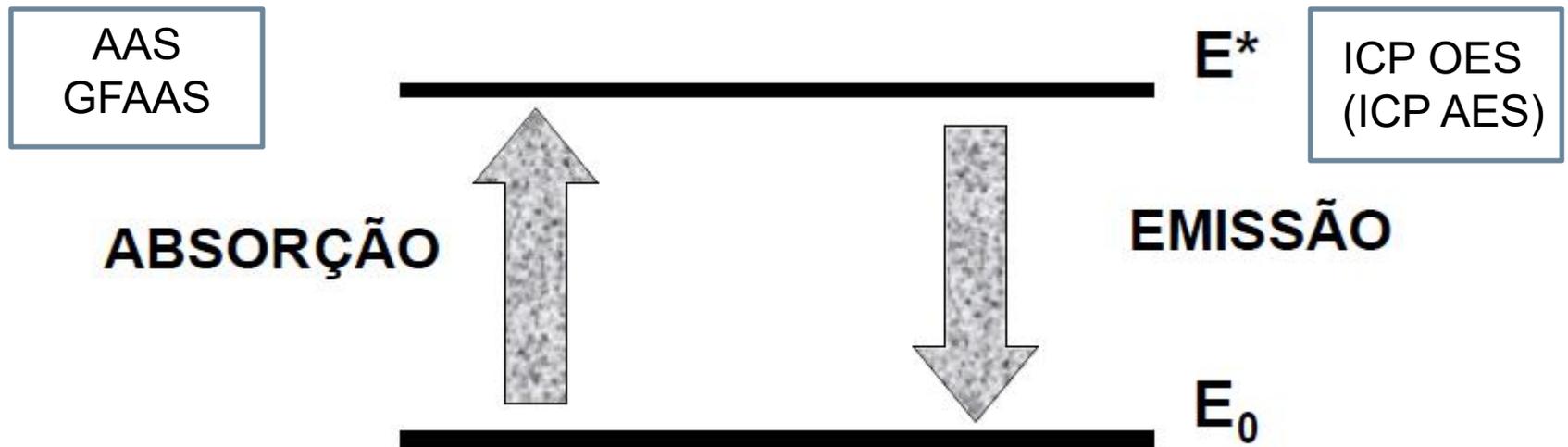
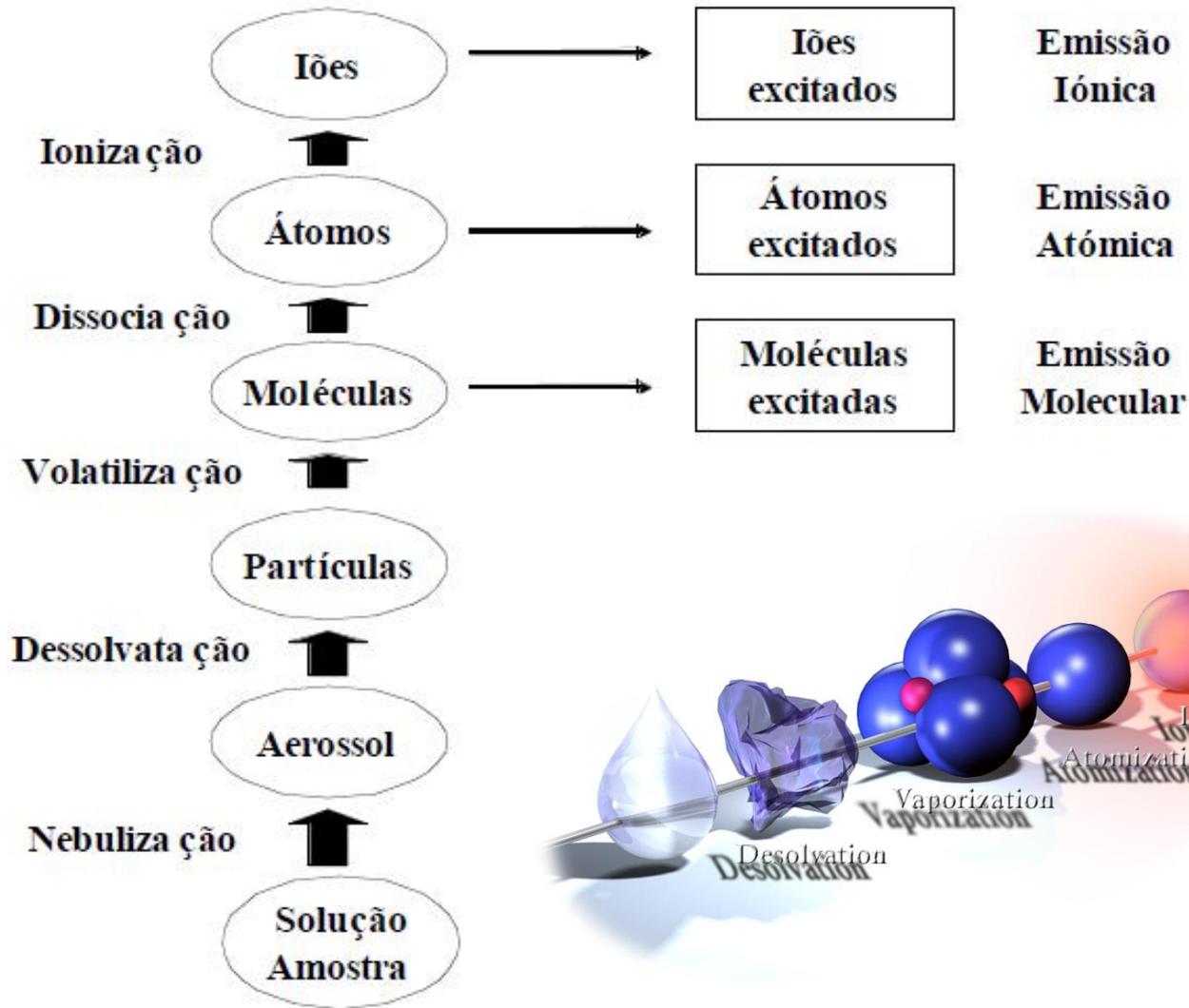


Fig. 5.2. Esquema das transições de absorção e emissão de energia por um átomo.

Espectrometrias



Definição- Amostra

- É uma porção limitada de material tomada de um conjunto, selecionada de maneira a possuir as características do conjunto.

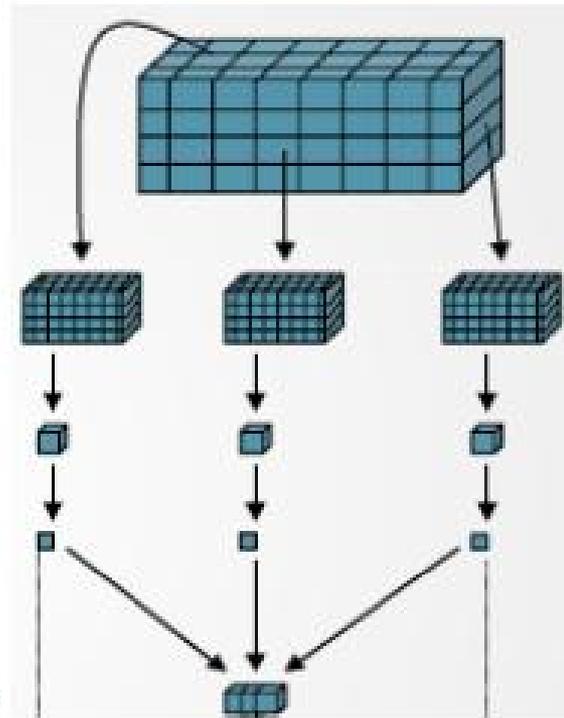


dreamstime.com

Amostragem

- A amostragem é uma das operações mais importantes em uma análise química;
- As análises químicas empregam apenas uma pequena fração da amostra disponível;
- Conhecer quanto da amostra deve ser coletado e como subdividi-la, posteriormente, para se obter a amostra de laboratório, são vitais no processo analítico.

Amostragem



Local de amostragem

Amostra Bruta

Amostra de
laboratório



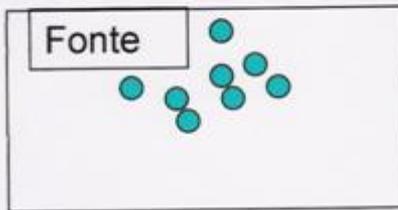
Redução do "tamanho" da amostra

Amostragem

- A planificação de um processo de amostragem é feita à base de critérios estatísticos;
- Relações entre: custos da análise x da amostragem x material de estudo;
- Finalidade com que o material será usado;
- Composição do material;
- Exatidão da análise;

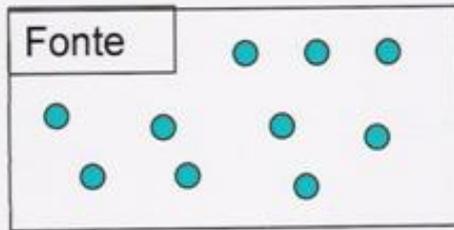
Amostragem

● amostragem arbitrária



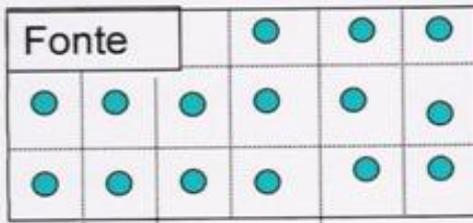
É o método mais falível de amostragem. Consiste na constituição arbitrária e intuitiva da amostra.

● aleatória



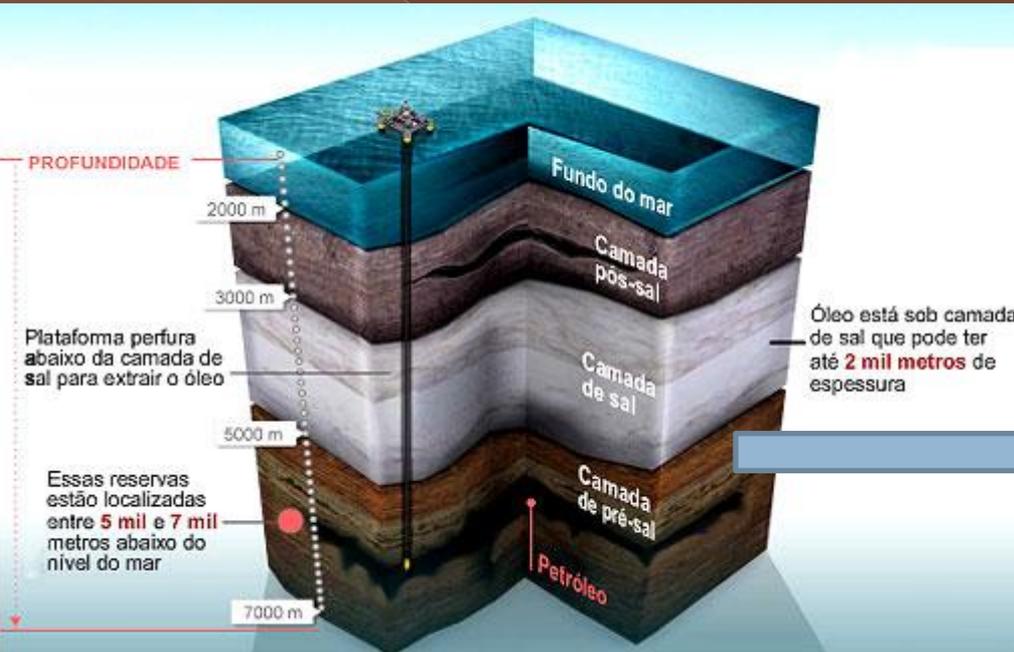
É um subconjunto de indivíduos (a amostra) selecionado totalmente ao acaso a partir de um conjunto maior (a população) por um processo que garanta que:

● sistemática



A unidades amostrais são selecionadas a partir de um esquema rígido e preestabelecido de sistematização, com o propósito de cobrir a população em toda sua extensão, a fim de obter um modelo sistemático simples e uniforme.

Coleta da amostra bruta



Análise dos compostos de interesse!



*Às vezes a amostra bruta já tem um tamanho apropriado para ser tomada imediatamente como amostra de laboratório.

Dimensão da amostra

- A dimensão da amostra é muitas vezes utilizada para classificar o tipo de análise realizada.

Dimensão da Amostra

>0,1 g

0,01g a 0,1 g

0,0001g a 0,01 g

<10⁻⁴ g

Tipo de Análise

Macro

Semimicro

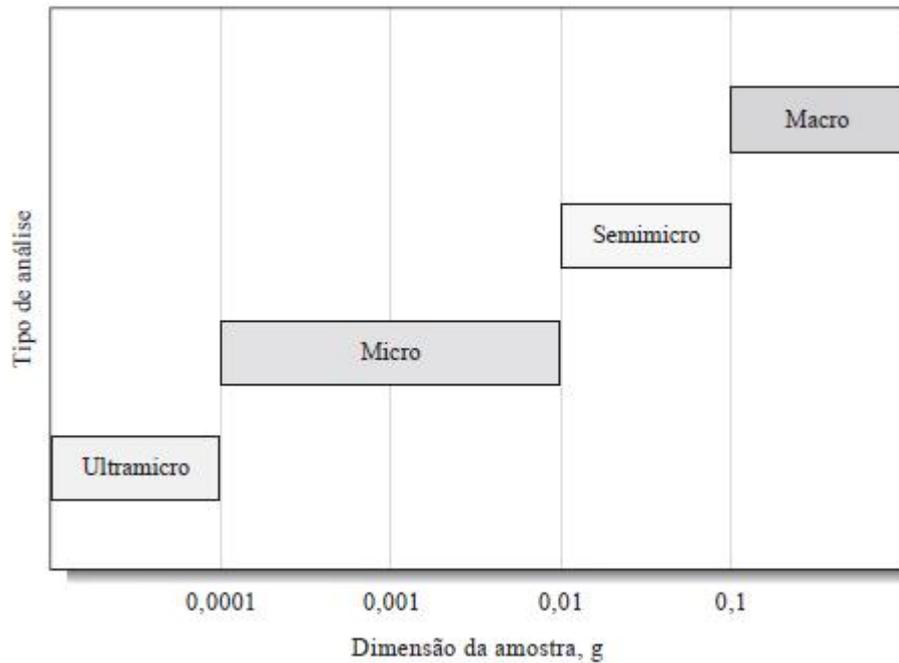
Micro

Ultramicro

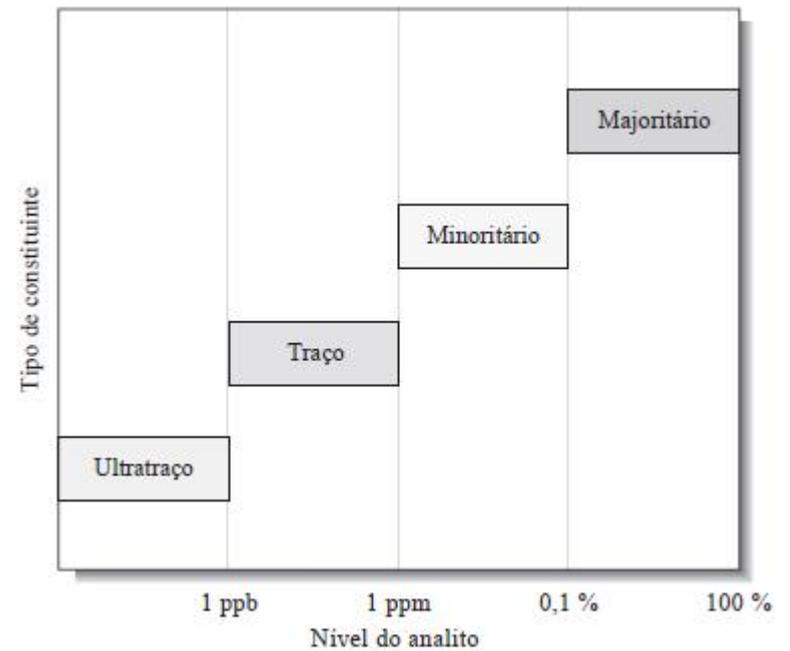
Tipos de constituintes

- Os constituintes determinados em um procedimento analítico podem abranger uma enorme faixa de concentração.

Nível do Analito	Tipo de Constituinte
>1% a 100%	Majoritário
0,01% (100 mg L ⁻¹) a 1%	Minoritário
1 µg L ⁻¹ a 100 mg L ⁻¹	Traço
<1 µg L ⁻¹	Ultratraço



Classificação dos analitos pela dimensão da amostra.



Classificação dos tipos de constituintes pelo nível do analito.



Ouro em uma rocha
de quartzo



Minério de Ouro puro
encontrado na mina de
chão de pedra em Royalty
Free

Armazenamento da amostra

Condições operacionais	Vidro (borossilicato)	Plástico (polietileno)
Interferência com a amostra	Inerte a todos os constituintes, exceto a forte alcalinidade	Inerte a todos os constituintes, exceto pesticidas, óleos e graxas
Resistência	Ótima	Leve
Esterilização à vapor	Sim	Apenas os de alta densidade
Custo	Alto	Baixo

Plásticos: menor adsorção de íons de metais porventura presentes na amostra.

Frascos âmbar de um litro são utilizados para análises de biocidas presentes na água. São frascos onde geralmente se acondicionam solventes orgânicos hidrocarbonetos, hexano, éter de petróleo, isooctano etc., facilitando as operações de lavagem e reduzindo consideravelmente os riscos de contaminação das amostras. Estes frascos freqüentemente vêm acompanhados com batoques de teflon, os mais indicados para reduzir a presença de interferentes.

Preservação da amostra

- Tem por objetivo retardar a ação biológica e a hidrólise dos compostos químicos e complexos, reduzir a volatilidade dos constituintes e os efeitos de absorção e preservar organismos, evitando ou minimizando alterações morfológicas e fisiológicas.

Preservação da amostra

- Refrigeração: Utilizada para conservação de vários parâmetros, constitui-se num método comum em trabalhos de campo.
- Embora a refrigeração não mantenha a completa integridade para todos os parâmetros, interfere de modo insignificante na maioria das determinações laboratoriais.
- A refrigeração é sempre utilizada na preservação de amostras microbiológicas e algumas determinações químicas e biológicas.

Preservação da amostra

- Congelamento: Trata-se de um método em que o agente conservador é a temperatura. Contudo, componentes como resíduos sólidos (filtráveis e não filtráveis) alteram-se com o congelamento e posterior retorno à temperatura ambiente.
- É um método aceitável para algumas análises, mas não para conservação em geral.
- Para algumas determinações biológicas e microbiológicas mostra-se inadequado.

Preservação da amostra

- Adição Química : É o método de conservação mais conveniente;
- Uma substância conservadora é adicionada prévia ou imediatamente após a tomada da amostra, provocando a estabilização dos constituintes de interesse por períodos mais longos de tempo.

Preparação da amostra

- Amostras sólidas: redução do tamanho da partícula e homogeneização do material;

Trituração,
moagem,
pulverização,
laminação e etc.

Ataque químico
(digestão da
amostra)

Análise da
solução



Amostras sólidas

Prensa



Moinho de bola



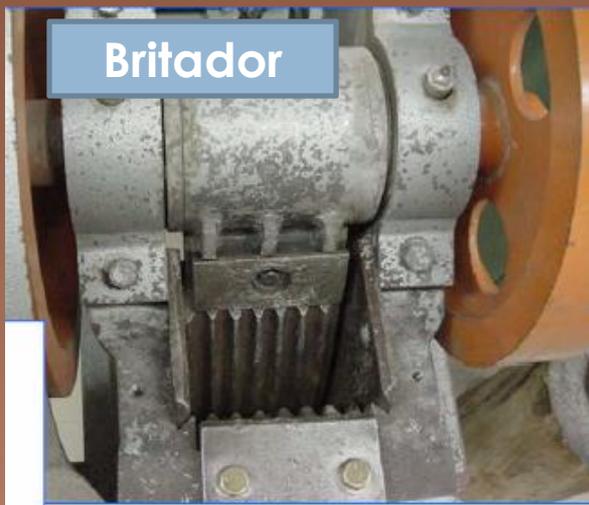
Moinho de lâminas



porcelana



Britador

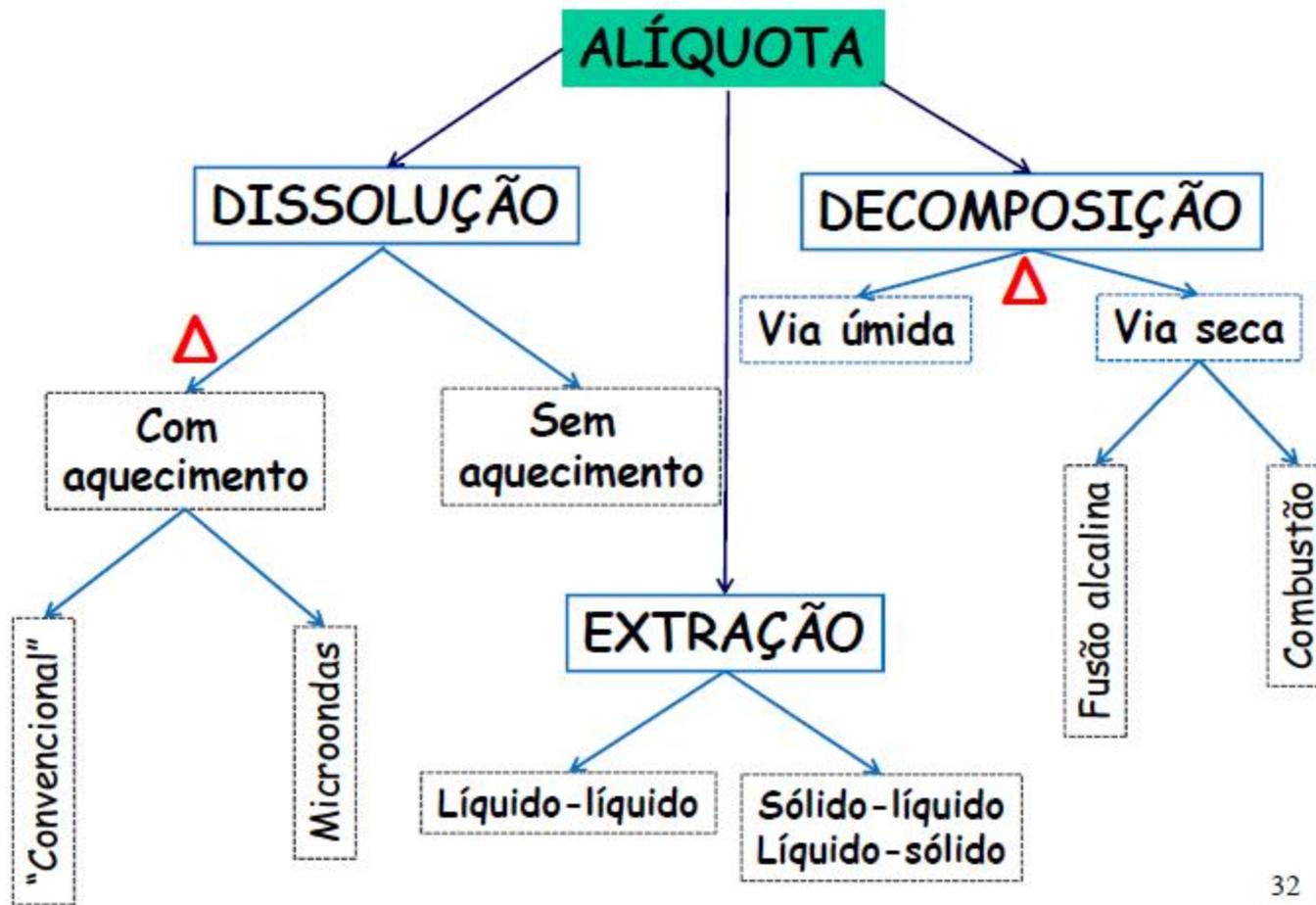


Moinho de anéis



Peneiras





Escolha do método

- Tratamento adequado para as determinações posteriores;
- Requisitos: simples, rápido, pequenos volumes de reagentes.
- Dependerá: da natureza da amostra, do elemento ou compostos a serem determinados, da concentração, do método de análise e, principalmente da precisão e exatidão desejadas.

Dissolução

- Transformação de uma amostra em solução (geralmente aquosa), envolvendo ou não uma reação química.
- Sal de cozinha: $\text{NaCl}_{(s)} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$
- $\text{CaCO}_{3(s)} + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$
- Amostra de plástico:
 $\text{polímero-Pb}^{2+} \rightarrow \text{Pb}^{2+} + \text{Polímero (l)}$

“Aberturas”

- Determinações Inorgânicas em amostras orgânicas ou inorgânicas;
- É a transformação química de uma amostra sólida ou líquida em uma amostra líquida.
- Fusão alcalina
- Combustão por via seca.

ABERTURA - Equipamentos usados na Fusão alcalina

Geralmente* usam-se fornos chamados de mufas (400 - 550°C)



→ Antes do aquecimento

"cadinhos" de porcelana
(Pt: mais resistente)



Alguns modelos de mufas



→ Após o aquecimento



* Outras fontes de aquecimento possíveis: chamas e microondas

Fusão alcalina

○ Vantagens:

- É bastante eficiente para amostras geológicas e de difícil solubilização em ácidos;
- Aplica-se a grandes quantidades de amostras (que podem ser solubilizadas em pequenos volumes de ácido).

○ Desvantagens:

- Requer até 8 vezes mais tempo do que outros métodos;
- Consome quantidades grandes de reagentes;
- Não recomendado para elementos voláteis (As, Hg, Se ...)

Combustão

- É a decomposição de materiais orgânicos à alta temperatura e à pressão ambiente.
- Queima da amostra em ar ou atmosfera de oxigênio: o O_2 atua como o agente oxidante
- Feita em presença de aditivos para evitar a perda de elementos voláteis

Combustão

◉ Vantagens:

- ◉ Aplica-se a grandes quantidades de amostra;
- ◉ Não necessita de reagentes, exceto o O_2 do ar.

◉ Desvantagens:

- ◉ Perdas de amostra como “aerossol sólido”;
- ◉ Compromete a exatidão das análises;
- ◉ Não recomendado para elementos voláteis.

Digestão (mineralização)

- Determinação inorgânicas em amostras orgânicas ou inorgânicas;
- É a decomposição da matriz da amostra empregando-se ácidos e aquecimento.

Digestão (mineralização)

- Ácidos minerais oxidantes (decomposição de compostos orgânicos)
- Ácido perclórico: alto poder de oxidação e deve ser combinado com outros ácidos para se evitar a formação de percloratos instáveis;
- Ácido sulfúrico: Alto poder oxidante, mas a cinética de reação é lenta. Por isso, é usado com outros ácidos, sendo que com o perclórico é perigoso.
- Ácido Nítrico: é o ácido mais empregado (sozinho ou combinado). Poder de oxidação moderado, sendo usado em “altas” temperaturas e/ou em conjunto com outros reagentes.
- Reação genérica: $(\text{CH}_2)_n + 2 \text{HNO}_3 + \text{calor} \rightarrow \text{CO}_2(g) + 2 \text{NO}(g) + 2 \text{H}_2\text{O}$

Digestão (mineralização)

- Ácido Fluorídrico:
- Dissolução de materiais silicatados (rochas, minerais, sedimentos);
- Auxilia na dissolução de aços;
- A remoção do íon fluoreto é necessária pois forma complexos estáveis com muitos elementos químicos (formação de B_2F_6 que é volátil);

Combinação de ácidos e reagentes

- Ácidos nítrico e sulfúrico: melhora a eficiência do nítrico em vaso aberto por possibilitar o uso de temperatura mais altas. Mas o ácido sulfúrico não é indicado para o uso na espectrometria atômica (razões instrumentais e às relacionadas a integridade da amostra)
- Ácidos nítrico e perclórico: melhora a eficiência da digestão atuando como oxidante após todo o nítrico ter sido consumido;
- Ácidos nítrico e clorídrico: melhora a eficiência da digestão quando a amostra contém compostos inorgânicos. Não é recomendado para uso em GF AAS nem ICP-MS.
- Ácido nítrico e peróxido de hidrogênio: aumenta a eficiência da digestão devido ser um poderoso agentes oxidante. Vantagem: água é o produto da decomposição.

Instrumentos para Digestão de Amostras em Frasco Aberto

Formas de aquecimento (sistemas abertos):



Banhos termostáticos

- sem agitação
- com agitação



Chapa de aquecimento



Bloco digestor

Interferências

- ◉ Uma vez que temos a amostra em solução e convertamos o analito a uma forma apropriada para a medida, a próxima etapa será eliminar substâncias presentes na amostra que possam interferir na medida.
- ◉ Poucas propriedades químicas e físicas de importância na química analítica são exclusivas de uma única substância química.

Interferências

- Ao contrário, as reações usadas e as propriedades medidas são características de um grupo de elementos ou compostos.
- As espécies além do analito, que afetam a medida final, são chamadas **interferências ou interferentes**.
- Um plano deve ser traçado para se isolar os analitos das interferências antes que a medida final seja feita.
- Não há regras claras e rápidas para a eliminação de interferências; de fato, a resolução desse problema pode ser o aspecto mais crítico de uma análise.