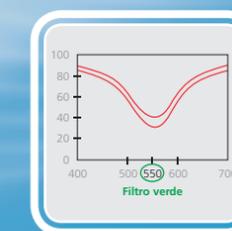
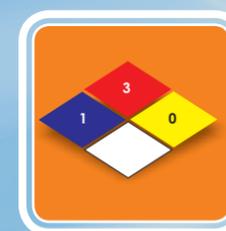


# Química Analítica

Darlene Lopes do Amaral Oliveira

Curso Técnico em Meio Ambiente

## Parte II Fundamentos





**e-Tec Brasil**  
*Escola Técnica Aberta do Brasil*

# Química Analítica

Darlene Lopes do Amaral Oliveira

## Parte II



Cuiabá-MT  
2010

© Universidade Tecnológica Federal do Paraná  
Este caderno foi elaborado em parceria entre a UTFPR e a  
Universidade Federal de Mato Grosso para o Sistema Escola Técnica Aberta do  
Brasil – e-Tec Brasil.

**Comissão Editorial**

Profª Drª Maria Lucia Cavalli Neder - UFMT  
Profª Drª Ana Arlinda de Oliveira - UFMT  
Profª Drª Lucia Helena Vendrusculo Possari - UFMT  
Profª Drª Gleyva Maria Simões de Oliveira - UFMT  
Prof. M. Sc. Oreste Preti - UAB/UFMT

**Designer Educacional**

Oreste Preti e Gleyva Maria S. de Oliveira

**Diagramação**

T. F. Oliveira/UFMT

**Ilustração**

Marcelo Velasco

**Revisão**

Germano Aleixo Filho

**Projeto Gráfico**

e-Tec/MEC

**Ficha Catalográfica**

**O48q Oliveira, Darlene Lopes do Amaral. Química Analítica: Parte II./  
Darlene Lopes do Amaral Oliveira. Cuiabá: UAB/UFMT, 2010.  
146 p. : il. ; color.**

**ISBN 978-85-61819-80-4**

**1.Química Analítica 2.Laboratório Químico. 3.Equilíbrio Químico.  
I.Título.**

**CDU 54**

# Apresentação e-Tec Brasil

Prezado estudante:

Bem-vindo ao e-Tec Brasil!

Você faz parte de uma rede nacional pública de ensino, a Escola Técnica Aberta do Brasil, instituída pelo Decreto nº 6.301, de 12 de dezembro 2007, com o objetivo de democratizar o acesso ao ensino técnico público, na modalidade a distância. O programa é resultado de uma parceria entre o Ministério da Educação, por meio das Secretarias de Educação a Distância (SEED) e de Educação Profissional e Tecnológica (SETEC), as universidades e escolas técnicas estaduais e federais.

A educação a distância no nosso país, de dimensões continentais e grande diversidade regional e cultural, longe de distanciar, aproxima as pessoas ao garantir acesso à educação de qualidade, e promover o fortalecimento da formação de jovens moradores de regiões distantes, geograficamente ou economicamente, dos grandes centros.

O e-Tec Brasil leva os cursos técnicos a locais distantes das instituições de ensino e para a periferia das grandes cidades, incentivando os jovens a concluir o ensino médio. Os cursos são ofertados pelas instituições públicas de ensino e o atendimento ao estudante é realizado em escolas-polo integrantes das redes públicas municipais e estaduais.

O Ministério da Educação, as instituições públicas de ensino técnico, seus servidores técnicos e professores acreditam que uma educação profissional qualificada – integradora do ensino médio e educação técnica, – é capaz de promover o cidadão com capacidades para produzir, mas também com autonomia diante das diferentes dimensões da realidade: cultural, social, familiar, esportiva, política e ética.

Nós acreditamos em você!

Desejamos sucesso na sua formação profissional!

Ministério da Educação  
Janeiro de 2010

Nosso contato

[etecbrasil@mec.gov.br](mailto:etecbrasil@mec.gov.br)



# Indicação de ícones

Os ícones são elementos gráficos utilizados para ampliar as formas de linguagem e facilitar a organização e a leitura hipertextual.



**Atenção:** indica pontos de maior relevância no texto.



**Saiba mais:** oferece novas informações que enriquecem o assunto ou "curiosidades" e notícias recentes relacionadas ao tema estudado.



**Glossário:** indica a definição de um termo, palavra ou expressão utilizada no texto.



**Mídias integradas:** remete o tema para outras fontes: livros, filmes, músicas, *sites*, programas de TV.



**Atividades de aprendizagem:** apresenta atividades em diferentes níveis de aprendizagem para que o estudante possa realizá-las e conferir o seu domínio do tema estudado.



# Sumário

<b>Apresentação da disciplina</b>	9
<b>Aula 3 - Fundamentos de química analítica qualitativa</b>	11
<b>Aula 4 - Fundamentos de química analítica quantitativa</b>	49
<b>Referências</b>	141
<b>Gabarito</b>	142
<b>Currículo da professora-autora</b>	144



# Apresentação da disciplina

## Caro estudante:

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.

Um fato excitante que ilustra o potencial e a relevância da química analítica ocorreu em 4 de julho de 1997 quando a nave espacial Pathfinder quicou várias vezes até estacionar no Ares Vallis, em Marte, e liberou o robô Sojourner para a superfície marciana. O robô Sojourner (Figura 1) foi projetado para movimentar-se pela superfície de Marte e colher amostras, assim como fazer análises do solo (SKOOG et al. 2008).



Figura 1- Sojourner rover (missão Pathfinder) no solo de Marte.  
Fonte: NASA, 1997.

A determinação da composição elementar das rochas marcianas permitiu que geólogos as identificassem e comparassem com rochas terrestres. A missão Pathfinder é exemplo excelente que ilustra uma aplicação da química analítica a problemas práticos. O exemplo da Pathfinder demonstra que ambas as informações quantitativas e qualitativas são requeridas em uma análise.

A análise qualitativa estabelece a identidade química das espécies presentes em uma amostra, ao passo que a análise quantitativa determina as quantidades relativas das espécies, ou analitos, em termos numéricos. Frequentemente uma etapa de separação é parte necessária do processo analítico. Como veremos, a análise qualitativa é muitas vezes parte integral da etapa de separação e a determinação da identidade dos analitos constitui auxílio essencial para a análise quantitativa.

Nosso objetivo principal neste caderno é fornecer fundamento completo dos princípios da química que são particularmente importantes para a química analítica. Em segundo lugar, queremos que os alunos conheçam uma ampla gama de técnicas que sejam úteis na química analítica moderna. Nossa esperança é que, com o auxílio deste caderno, os estudantes possam desenvolver as habilidades necessárias para resolver problemas analíticos quantitativos e, finalmente, pretendemos transmitir alguns conhecimentos laboratoriais que darão ao estudante confiança em sua habilidade de obter dados analíticos de alta qualidade.

Em acréscimo, considerando-se o cenário atual envolvendo cada vez mais a sociedade civil e o Estado em questões ambientais e de saúde do planeta, ressaltamos a importância de que resultados analíticos fidedignos são de extrema importância para a avaliação de passivos e ativos ambientais, norteadores de decisões de controle e intervenção.

A química analítica não é um fim em si mesma, mas parte de um cenário maior, no qual podemos utilizar os resultados analíticos para ajudar na manutenção ou na melhora da qualidade ambiental de nosso planeta. A análise química é o elemento de medida de todas as resoluções, normas e portarias ambientais. Seja exemplo a Resolução CONAMA n. 357/2005, que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes. Igualmente, a Portaria n. 518, de 25 de março de 2004, que estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade.

Um caderno-texto de química analítica é necessariamente limitado e muitos assuntos relativamente importantes devem ser excluídos. O material deste caderno abrange os aspectos fundamentais quanto às práticas da análise química. Dessa forma, os leitores poderão observar que organizamos esta edição em duas partes.

#### Parte I – Introdução.

Aqui abordaremos dois temas: a química analítica, sua importância, noções de segurança no laboratório químico e descarte de resíduos. Em seguida, os princípios e as aplicações de sistemas em equilíbrio químico na análise quantitativa e qualitativa e o efeito dos eletrólitos em sistemas de equilíbrios.

#### Parte II – Fundamentos.

Nesta segunda parte abordaremos dois grandes temas: aspectos da química qualitativa, evidenciando as reações químicas em solução aquosa e a análise sistemática dos cátions do Grupo 1 e 2. Em seguida, os fundamentos de química quantitativa gravimétrica e volumétrica clássica. A parte final desta parte fornece procedimentos detalhados para experimentos de laboratório abordando muitos dos princípios e aplicações discutidos em unidades anteriores e uma abordagem rápida de um método espectroscópico de análise - fósforo total em águas e efluentes.

O domínio das ferramentas da química analítica lhe será útil em disciplinas de química e em áreas correlatas como gerenciamento e tratamento de águas, efluentes e resíduos sólidos e gasosos.

Foque seu estudo!

Bom trabalho e sucesso...

# Aula 3 - Fundamentos de química analítica qualitativa

## Objetivos:

Ao final do estudo deste tema, você saberá:

- examinar vários tipos de reações iônicas que envolvem as funções inorgânicas (ácidos, bases e sais).
- reconhecer as técnicas de semimicroanálise a serem utilizadas na análise sistemática que aborda a detecção de cátions do grupo 1 ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{+2}$  e  $\text{Hg}_2^{2+}$ ) e do grupo 2 A ( $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Pb}^{+2}$ ,  $\text{Hg}^{+2}$  e  $\text{Bi}^{+3}$ ).

Que sólido branco é este – fermento em pó ou veneno de rato? Esse detergente contém fosfato? Podemos detectar manganês nessa escultura etrusca e, assim, provar que ela é falsa? Essa rocha lunar contém titânio?



São questões desse tipo que a análise qualitativa pode dar uma resposta definitiva.

O verdadeiro analista, ao contrário do seguidor de receita, deseja conhecer os princípios em que seu trabalho se baseia. Na análise qualitativa, ele aprende as implicações práticas e limitações da teoria dos eletrólitos. Ao longo do trabalho de laboratório, você, na qualidade de analista, adquirirá experiência com substâncias inorgânicas. Os fatos isolados que você irá aprender podem não parecer importantes; entretanto, no conjunto, deverão constituir uma bagagem de conhecimentos. Com esta experiência, você poderá independentemente interpretar resultados e observações; sem ela, seria obrigado a confiar em opiniões e interpretações de outras pessoas. Terá visto, na prática, como os cientistas utilizam o conhecimento adquirido para formar seu pensamento (Edward King).

## Introdução

A determinação de um *analito* em qualquer amostra se baseia primariamente na reação do analito que se deseja medir qualitativa ou quantitativamente, com um ou mais reagentes, visando à formação de um produto que pode ser identificado visualmente ou medido através de um equipamento.

Os produtos formados podem ter as mais variadas apresentações, podendo ser uma aglutinação de partículas, turvação, formação de cor ou formação de

um produto sem cor, em condições de ser identificado ou medido através de fotômetros ou contadores de radiação.

Portanto o trabalho no laboratório se baseia, quase na sua totalidade, no uso de reagentes que produzem as reações desejadas, formando os produtos indicadores da reação.

### 3.1 Evidência para uma reação química

Não há como se equivocar quanto à ocorrência de muitas reações químicas. A mudança de cor verde para azul, quando amônia ( $\text{NH}_3$ ) é adicionada a um sal de níquel (II), é uma evidência visual de uma reação. Quando soluções incolores de nitrato de chumbo ( $\text{PbNO}_3$ ) e de iodeto de potássio (KI) são misturadas, podemos verificar a ocorrência de uma reação pela formação de placas amareladas de iodeto de chumbo ( $\text{PbI}_2$ ).

A liberação de amônia ( $\text{NH}_3$ ) pela ação de hidróxido de sódio (NaOH) é uma evidência irritante ao nariz de que uma reação química se processou.

Quando não existem testemunhos visuais ou olfativos para uma reação, sua ocorrência pode ser constatada por um teste auxiliar. A neutralização do ácido láctico por hidróxido de sódio, por exemplo, não produz mudança visível de cor, entretanto, se estiver presente fenolftaleína, o término da reação é assinalado pelo aparecimento da cor rósea do indicador. Podemos acompanhar esta e muitas outras reações usando células elétricas que respondam a variações de concentração de  $\text{H}^+$ ,  $\text{Ag}^+$  ou de outros íons. Medidas de condutividade são sensíveis à presença de íons e podem ser empregadas para monitorar o progresso de determinada reação. Existem muitas outras propriedades físicas semelhantes a essas capazes de detectar a ocorrência de uma reação ao responder ao aparecimento ou ao desaparecimento de íons.

### 3.2 Reações das substâncias inorgânicas em solução aquosa

A maior parte das reações químicas por via úmida, empregada em análise qualitativa, são reações entre ácidos, bases e sais inorgânicos uns com os outros em solução aquosa, isto é, são reações iônicas em solução aquosa.

Raramente, empregam-se outros solventes diferentes da água, exceto em operações especiais, como na extração com solventes orgânicos. Portanto é necessário ter um conhecimento geral das reações possíveis entre estas classes de substâncias.

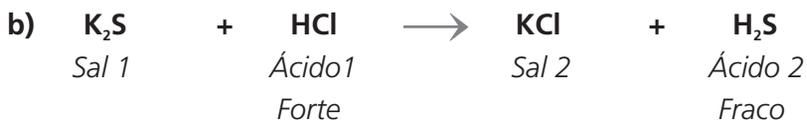
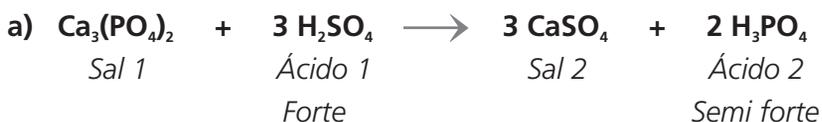
O Conde Louis Berthallet (1748-1822), químico francês, contemporâneo de Antoine Laurent Lavoisier (1743-1794), foi quem estudou profundamente as reações de dupla troca que ocorrem entre eletrólitos - ácidos com sais, bases com sais e sais com sais - em solução aquosa, estabelecendo uma série de regras que permitem prever quais são os produtos que se formam nestas reações. Estas regras são conhecidas como regras de Berthallet.

### a) Reações de ácidos com sais

Assim, podemos classificar as reações químicas entre ácidos e sais em três tipos:

**Tipo 1:** Na reação de um ácido forte com um sal mais fraco (menos ionizado), liberta-se o ácido mais fraco e se forma o sal do ácido mais forte.

Exemplos:



Pode acontecer que o ácido fraco libertado seja instável e, então, ele se decompõe espontaneamente no respectivo anidrido, à medida que se forma. É isto que acontece quando se reage com carbonatos, sulfitos, tiosulfatos e outros ácidos mais fortes que os respectivos destes sais.

Exemplo:



**Tipo 2:** Na reação de um ácido não volátil (fixo) com um sal de um ácido volátil, liberta-se o ácido mais volátil e se forma o sal do ácido não volátil.



Nitratos	Solúveis	-----
Percloratos	Solúveis	Cd(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ; (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
Acetatos	Solúveis	-----
Cloretos	Solúveis	AgCl ; HgCl <sub>2</sub> ; PbCl <sub>2</sub> ; CU <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ; TlCl
Sulfatos	Solúveis	CaSO <sub>4</sub> ; SrSO <sub>4</sub> ; BaSO <sub>4</sub> ; RaSO <sub>4</sub> ; PbSO <sub>4</sub>
Sulfetos	Insolúveis	Li <sub>2</sub> S ; Na <sub>2</sub> S ; K <sub>2</sub> S ; (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S. Rb <sub>2</sub> S, Cs <sub>2</sub> S, CaS. SrS. BaS
Fosfatos	Insolúveis	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ; K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> : (NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> : Rb <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , Cs <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
Carbonatos	Insolúveis	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ; K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ; (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> : RbCO <sub>3</sub> : Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>

Exemplos:



Esta reação ocorre porque o CaCl<sub>2</sub> é solúvel em água (745 g L<sup>-1</sup> a 20°C), enquanto que o Ca<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> é insolúvel em água (2.0 x 10<sup>-2</sup> g L<sup>-1</sup>), e então ele se separa sob a forma de um precipitado branco que se deposita no fundo do tubo de ensaio, apesar de o ácido libertado (HCl) ser muito mais forte do que o usado (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>).



Esta reação também ocorre porque o Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> é solúvel em água (376.5 g L<sup>-1</sup> a 0°C), enquanto que o PbS é insolúvel em água (8,6x10<sup>-4</sup> g L<sup>-1</sup> a 18°C) e, então, ele se separa sob a forma de um precipitado preto, apesar de que o ácido libertado (HNO<sub>3</sub>) seja muitíssimo mais forte do que o ácido usado (H<sub>2</sub>S).



Esta reação também ocorre porque o NiSO<sub>4</sub> é solúvel em água (293 g L<sup>-1</sup> a 0°C), enquanto o NiS é insolúvel em água (3,6 x 10<sup>-3</sup> g L<sup>-1</sup> a 18°C) e se separa como um precipitado preto, apesar de que o ácido liberado (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) seja menos volátil que o ácido usado (H<sub>2</sub>S).

## b) Reações de bases com sais

Podemos classificar as reações de bases com sais em três tipos:

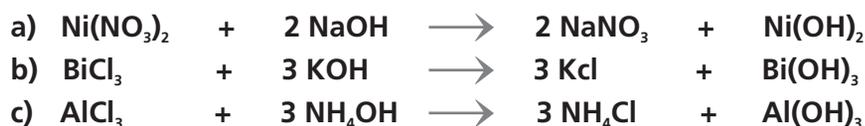
**Tipo 1:** Na reação de uma base forte com um sal de uma base fraca, liberta-se a base mais fraca e se forma o sal da base mais forte.



**Tipo 2:** Na reação de uma base solúvel com um sal de uma base insolúvel, precipita-se a base insolúvel e se forma o sal da base solúvel.

Conforme já vimos, a regra da solubilidade dos hidróxidos é a seguinte: todos os hidróxidos não complexos são insolúveis, com exceção dos hidróxidos dos metais alcalinos (Li. Na. K. Rb. Cs) e alcalinos terrosos (Ca. Sr. Ba) e o hidróxido amônio.

Exemplos:



**Tipo 3:** Uma base reage com um sal *quando se forma um sal menos solúvel*.

Exemplos:



Esta reação ocorreu porque o  $\text{LiSO}_4$  é solúvel em água ( $261 \text{ g L}^{-1}$  a  $0^\circ\text{C}$ ), enquanto o  $\text{BaSO}_4$  é insolúvel em água ( $0,00222 \text{ g L}^{-1}$  a  $18^\circ\text{C}$ ) e, então, ele se separa sob a forma de um precipitado branco que se deposita no fundo do tubo de ensaio.



Esta reação ocorreu porque o  $\text{K}_2\text{CO}_3$  é solúvel em água ( $1120 \text{ g L}^{-1}$  a  $20^\circ\text{C}$ ), enquanto o  $\text{SrCO}_3$  é insolúvel em água ( $0,011 \text{ g L}^{-1}$  a  $18^\circ\text{C}$ ) e, então, ele se separa sob a forma de um precipitado branco.

### c) Reações de sais com sais

Podemos classificar as reações de sais com sais em três tipos:

**Tipo 1:** Um sal reage com outro sal quando se formar pelo menos um outro sal menos solúvel na mesma temperatura.

Exemplos:



Esta reação ocorre porque o  $\text{MgSO}_4$  é solúvel em água ( $710 \text{ g L}^{-1}$  a  $20^\circ \text{C}$ ), enquanto o  $\text{MgF}_2$  é insolúvel em água ( $0,076 \text{ g L}^{-1}$  a  $18^\circ \text{C}$ ) e, então, ele se separa sob a forma de um precipitado branco que se deposita no fundo do tubo de ensaio.



Esta reação ocorreu porque o  $\text{BaCl}_2$  é solúvel em água ( $587 \text{ g L}^{-1}$  a  $100^\circ \text{C}$ ), enquanto o  $\text{BaSO}_4$  é insolúvel em água ( $0,00222 \text{ g L}^{-1}$  a  $18^\circ \text{C}$ ) e, então, ele se separa sob a forma de um precipitado branco.

**Tipo 2:** Um sal reage com um outro sal quando se formar pelo menos um outro sal muito menos solúvel em temperatura mais baixa.

Este tipo de reação ocorre quando existe grande diferença de solubilidade dos sais com a temperatura.

Assim, por exemplo, se adicionarmos uma solução saturada a quente de nitrato de sódio ( $\text{NaNO}_3$ ) de solubilidade de  $1800 \text{ g L}^{-1}$  a  $100^\circ \text{C}$ . a uma solução saturada quente de cloreto de sódio ( $\text{NaCl}$ ) de solubilidade  $2470 \text{ g L}^{-1}$  a  $100^\circ \text{C}$  e abaixar-se a temperatura até a temperatura ambiente, ocorre a precipitação do nitrato de potássio que é o sal menos solúvel a temperaturas mais baixas.

Este método é usado para a produção industrial de  $\text{KNO}_3$ , conhecendo-se o  $\text{KNO}_3$  produzido como salitre de inversão. Portanto este tipo de reação entre sais pode ter grande aplicação industrial, mas, em geral, não possui nenhuma aplicação em química analítica qualitativa.



**Tipo 3:** Um sal reage com um outro sal quando se formar pelo menos um outro sal mais fraco (menos ionizado).

Exemplo:



Esta reação ocorre apesar do  $\text{Fe}(\text{NCS})_3$  ser solúvel em água porque também é um sal pouco dissociado como é, demonstrado por sua grande solubilidade em solventes orgânicos como éter, álcool e acetona.



## Atividades de aprendizagem I

9- Recorde, pense e planeje, primeiro... Complete:

- Os sais são compostos formados por .....
- Enquanto uns sais são muito solúveis em água, por exemplo ....., outros são pouco ou muito pouco solúveis, por exemplo, .....
- No caso dos sais ....., os íons se separam uns dos outros por ação da....., passando a ficar disseminados no meio aquoso, associados a moléculas do solvente: .....  
No caso dos sais pouco solúveis, isso só acontece numa extensão muito .....; em sua grande maioria, os íons permanecem..... formando um agregado sólido.
- Isto quer dizer que, quando se junta uma solução com um par de íons  $\text{A}^+$ ,  $\text{B}^-$  a outra com um outro par de íons  $\text{X}^+$ ,  $\text{Y}^-$ , se um par cruzado  $\text{A}^+$ ,  $\text{Y}^-$  ou ..... corresponder a um sal pouco solúvel, deverá formar-se o sólido correspondente —  $\text{AY}$  ou ..... — mesmo quando a concentração das soluções é relativamente pequena. Diz-se que se forma um ....., ou que ocorre uma reação de .....

10- Prepare uma tabela de dupla entrada, como se esboça a seguir, para as combinações de íons, indicando "pp" quando se trate de sal pouco solúvel:

	$\text{Cl}^-$	$\text{I}^-$	$\text{S}^{2-}$	$\text{OH}^-$	$\text{NO}_3^-$	$\text{CO}_3^{2-}$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{CrO}_4^{2-}$	$\text{PO}_4^{2-}$	$\text{CH}_3\text{CO}_2^-$
$\text{Na}^+$										
$\text{K}^+$										
$\text{NH}_4^+$										
$\text{Al}^{3+}$										
$\text{Ba}^{2+}$										
$\text{Ca}^{2+}$										
$\text{Pb}^{2+}$										
$\text{Cu}^{2+}$										

$\text{Fe}^{3+}$										
$\text{Mg}^{2+}$										
$\text{Hg}_2^{2+}$										
$\text{Hg}^{2+}$										
$\text{Ni}^{2+}$										
$\text{Ag}^+$										
$\text{Zn}^{2+}$										

11- Procure extrair algumas regularidades a partir desta tabela. Assim complete:

- Todos os sais de ....., ..... e ..... estudados são solúveis.
- Em sua maioria, os cloretos e os iodetos são .....; excetuam-se os cloretos e iodetos de ..... e de .....
- Em sua maioria, sulfuretos e hidróxidos são sais .....; excetuam-se os incluídos em a.
- Os nitratos são .....
- Na sua maioria, carbonatos, cromatos e fosfatos são .....; excetuam-se designadamente os incluídos em .....
- Quanto aos sulfatos, são pouco solúveis os dos metais alcalinoterrosos ....., ....., ..... e os de .....
- Quanto aos acetatos, são pouco solúveis os de .....

### 3.3 Análise qualitativa

A química analítica qualitativa tem como objetivo a sistematização da separação e análise de cátions e ânions em uma amostra.

O enfoque se dá na caracterização da presença de determinado elemento na amostra, sem uma maior preocupação na determinação da quantidade deles.

Os ENSAIOS se classificam: ensaios por via seca (amostra sólida) e ensaios por via úmida (amostra em solução)

**Seca** - são considerados como preliminares, pois não são de grande precisão, embora sejam simples e rápido, mesmo assim nos dão uma noção a respeito da composição da amostra.

**Úmida** - são mais demorados embora bastante precisos. São os mais usados, pois indicam com precisão a composição da amostra.

**Ensaio por via seca:** vários ensaios podem considerados por via seca, tais como:

- a) Ensaio na chama do bico de Bunsen com fio de platina (Pt) ou níquel-cromo (Ni-Cr).
- b) Ensaio na pérola de bórax.
- c) Ensaio sobre carvão vegetal.
- d) Ensaio de fusibilidade.
- e) Ensaio de volatilidade.

#### **a) Ensaio com o fio de Ni-Cr ou de Pt**

Os compostos de certos metais são volatilizados na chama não luminosa de Bunsen, comunicando-lhe cores características. Os cloretos estão entre os compostos mais voláteis, e estes são preparados in situ, misturando o composto com um pouco de ácido clorídrico concentrado, antes de efetuar os ensaios. A fim de compreender as operações envolvidas nos ensaios de coloração de chama, é necessário algum conhecimento da estrutura da chama do bico de Bunsen.

O fio é limpo com ácido clorídrico concentrado (HCl) e aquecimento até que não transmita qualquer coloração. A seguir, umedecemos a e~1remidade do fio no HCl limpo. Colocamos na amostra a ser analisada, contida num vidro relógio, e levamos à chama oxidante para aquecimento. Dependendo do cátion presente na amostra, aparecerá na chama uma coloração característica de acordo com o quadro 2:

<b>Quadro 2 : Coloração da chama de alguns cátions</b>	
Cátion	Coloração da chama
Sódio (Na <sup>+</sup> )	Amarelo persistente
Lítio (Li <sup>+</sup> )	Vermelho-carmim
Cálcio (Ca <sup>++</sup> )	Vermelho-tijolo
Estrôncio (Sr <sup>++</sup> )	Vermelho-purpúrea
Bário (Ba <sup>++</sup> )	Amarelo-esverdeado
Cobre (Cu)	Azul-verde
Potássio (K <sup>+</sup> )	Violeta (lilás)

As únicas misturas passíveis de análise são sódio+potássio, e sódio+lítio, onde o amarelo persistente do sódio prevalece, mas através de um vidro de cobalto as radiações amarelas do sódio são absorvidas, permitindo a visualização através do vidro das cores características do potássio ou do lítio.

### Curiosidade: bico de Bunsens

- O bico de Bunsen (Figura 10) é usado para aquecer objetos ou soluções não inflamáveis. Ele pode ser usado para aquecer objetos a temperaturas muito altas. A temperatura da região mais quente do bico é de aproximadamente 1900°C.
- Uma vez que o bico foi aceso, a chama deve ser ajustada de tal forma que uma certa chama com dois ou mais cones é visível. Por quê?
- O azulado da chama indica que a mistura gasosa foi otimizada e, portanto, a chama está na temperatura mais quente possível.
- NUNCA aqueça diretamente uma solução num tubo de ensaio. Por que?
- A amostra é aquecida muito rápido - devido ao pequeno volume envolvido no tubo de ensaio usado, o tubo se aquece muito rapidamente. Isto pode causar à sua amostra a queima, ou o tubo de ensaio pode se rachar.
- Borbulhamento - outra consequência para usar um bico de Bunsen para aquecer um tubo de ensaio é chamado borbulhamento. O líquido colocado no tubo é muito aquecido e se ferve. O borbulhamento do vapor pode espirrar o líquido para fora do tubo sobre a área envolvida - ou sobre você.

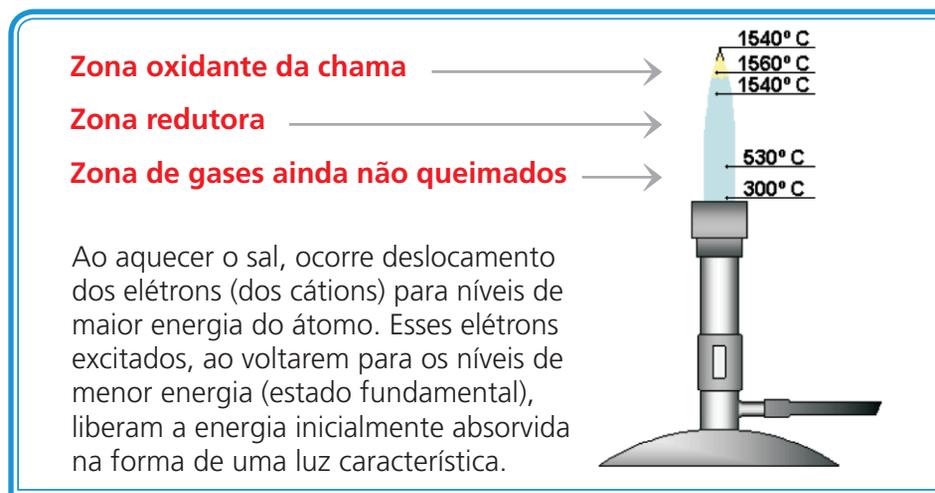
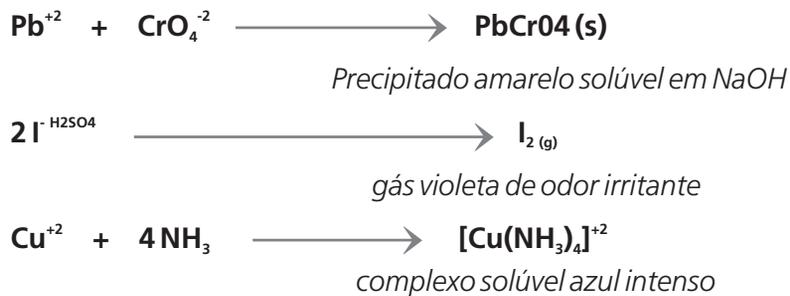


Figura 10- Bico de Bunsen e as diferentes temperaturas da chama

## Ensaio por via úmida

São realizados com amostra em solução (sólida, precisamos solubilizá-la), em que a análise do resultado da reação química feita em tubos de ensaio, concluímos sobre a composição qualitativa a partir da observação como a cor do precipitado, testando sua solubilidade em solventes apropriados, observando o gás eventualmente liberado, quanto a cor e odor ou, mesmo, pela coloração do complexo que se forma colorindo a solução. São testes mais demorados, mas bastante conclusivos.

Exemplo:



Percebe-se a ocorrência de reações pela formação de precipitados, por despreendimento de gás ou por mudança de cor. A maioria das reações de análise qualitativa é feita por via úmida. Na análise qualitativa de um mineral, deve-se, na maioria dos casos, solubilizar o mineral de maneira tal que se obtenha uma solução de sais, ácidos ou bases. Neste caso, tem-se uma solução eletrolítica, desta maneira as reações por via úmida se realizam entre íons livres em solução e, através deles, podemos identificar os elementos existentes na amostra estudada. As reações se processam, portanto entre íons e as equações são chamadas iônicas.

## Escala de análise

A pedido, dependendo da quantidade de amostra usada no ensaio, a análise pode ser classificada em diferentes escalas resumidas na Tabela 7:

Tabela 7: Quantidade de amostras utilizadas nas diferentes técnicas de análise		
ESCALA	QUANTIDADE DE AMOSTRA	
	Sólida	Solução
MACROANÁLISE	0,5 A 1.0 g (500 a 1000 g)	= 20 ml
SEMIMICROANÁLISE	= 0,01 a 0,05 g (50 mg;)	= 1 ml (20 gotas)
MICROANÁLISE	<0,01 g (< 10 mg)	1 ou 2 gotas

Em nosso curso de análise qualitativa, escolheremos a semimicroanálise, pois, trabalhando com pequenas quantidades, facilitamos os ensaios que são mais baratos.

### 3.4 Técnicas de semimicroanálise

#### a) Aquecimento das soluções

As soluções são aquecidas em tubos de ensaios ou em béqueres - recipientes de vidro cilíndrico - sobre tela de amianto. Quando se aquece um líquido que contém um precipitado, devemos agitá-lo constantemente, com bastão de vidro. Usualmente, realiza-se o aquecimento das soluções em banho-maria, pois o aquecimento direto do bico de Bunsen pode causar, por ebulição rápida e tumultuosa da solução, perda da substância em análise.

#### b) Separação por centrifugação

Em análise semimicro, os precipitados são separados de suas soluções por centrifugação. Quando usar a centrífuga, é necessário observar as seguintes regras:

- 1) Usar tubos de mesmo tamanho e mesma medida:
- 2) Nunca centrifugar com o volume total do tubo
- 3) Balancear o peso do tubo a ser centrifugado com um segundo tubo com água para evitar a quebra dos tubos na centrífuga.

A duração de uma centrifugação depende da característica do precipitado. Os precipitados cristalinos são separados da solução rapidamente: cerca de 1 minuto é suficiente. Os precipitados amorfos são compactados lentamente e precisam de um tempo maior, ou seja, cerca de 2 a 3 minutos.

#### c) Teste para verificação de uma completa precipitação

Após a centrifugação, o sobrenadante se apresentará como uma solução clara. Para verificar a ocorrência de uma precipitação completa, adiciona-se uma gota de reagente precipitante e, se não aparecer nenhuma turbidez no sobrenadante, a precipitação será considerada completa.

#### d) Separação do sobrenadante do precipitado

Na centrífuga, o precipitado se deposita numa massa compacta no fim do tubo, sendo possível retirar completamente o sobrenadante. Este processo é conhecido como decantação.

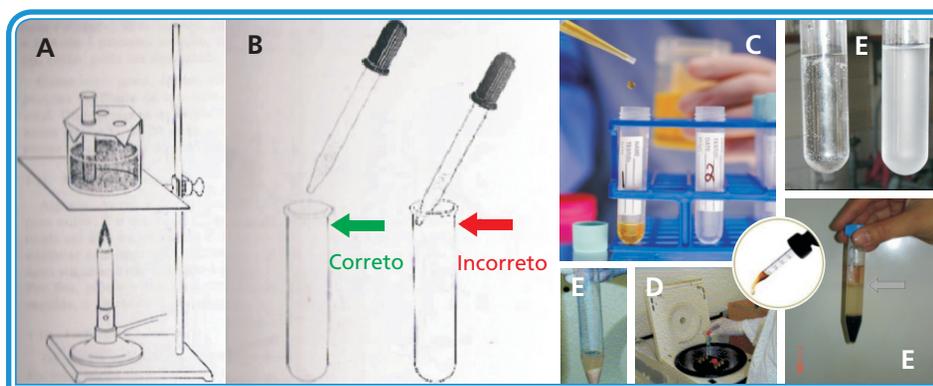
### e) Lavagem dos precipitados

Depois de verificar se a precipitação foi completa ou não, remove-se o sobrenadante por decantação. Normalmente, a lavagem de um precipitado é feita com água destilada. Se o precipitado possuir tendência para passar ao estado coloidal, é comum adicionar um eletrólito à água destilada. Por exemplo, para lavar o  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , usa-se solução diluída de cloreto de amônio.

É mais eficaz a lavagem com pequenas porções de líquidos, em repetidas vezes, que poucas lavagens com quantidade maior de líquidos. embora o volume total, em ambos os casos, seja o mesmo.

### f) Dissolução dos precipitados

A dissolução é feita no próprio tubo de centrifuga com o solvente apropriado, podendo ou não ser necessário o aquecimento.



**Figura 11: Técnicas de semimicroanálise: a) Aquecimento de soluções; b) Ensaio por via úmida; c) Formação de precipitado; d) Separação por centrifuga; e) teste para verificação de completa precipitação.**

### ***Prática instrucional para conhecimento das técnicas de semimicroanálise e evidências de reações químicas***

Objetivos:

- 1- Conhecer e manusear os equipamentos, vidrarias e reagentes do laboratório de analítica.
- 2- Entender o mecanismo teórico-prático envolvido nas reações de dupla troca e aprender a prever algumas dessas reações.

#### a) Pipetagem

Nos trabalhos de laboratório, as medidas de volume aproximadas são efetuadas rotineiramente em provetas graduadas e, de modo mais grosseiro, em béqueres em escala. As medidas volumétricas de precisão são realizadas utilizando aparelhos volumétricos precisos (balão volumétrico, pipetas volumétricas e graduadas, e buretas). A prática de análise volumétrica requer a medida de volumes líquidos com elevada precisão. Para efetuar tais medidas, são empregados vários aparelhos, que são classificados em duas categorias:

**Categoria 1:** aparelhos calibrados para *dar escoamento (to deliver)* a determinados volumes. Por exemplo: pipetas e buretas. As pipetas são de dois tipos: volumétricas ou de transferência. São um tubo de vidro com um bulbo na parte central com um traço de aferição na parte superior. As pipetas graduadas, como o próprio nome diz, são um tubo de vidro com graduação de acordo com o volume que pode medir.

Geralmente, são de menor precisão que as pipetas volumétricas. Veja a figura 10 e 11. As buretas servem para medir volumes variáveis de líquidos. São constituídas de um tubo de vidro calibrado e graduado. Possuem uma torneira para permitir o controle do escoamento. Veja a figura 12 a, b, c.

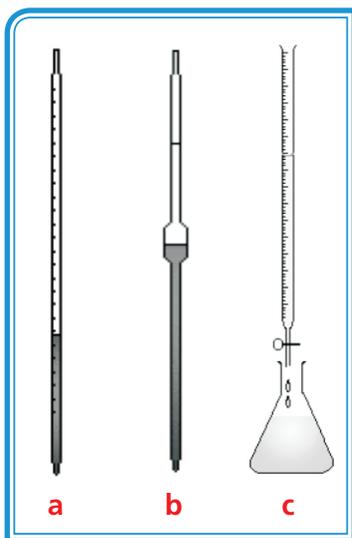


Figura 12: a) pipeta graduada;  
b) pipeta volumétrica  
c) bureta

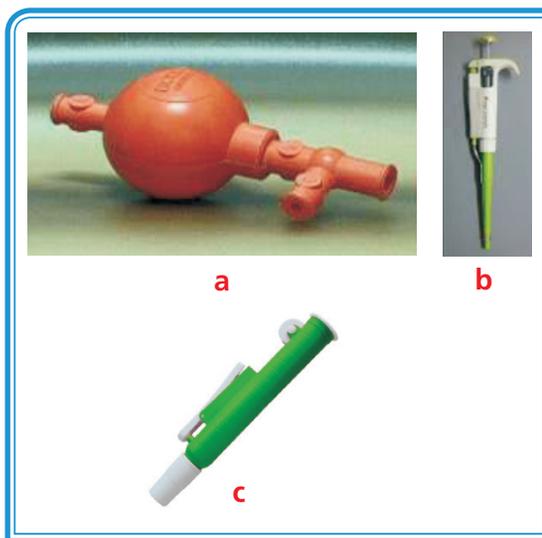


Figura 13: a) e b) pipetador de borracha  
c)

*Para encher um pipeta*

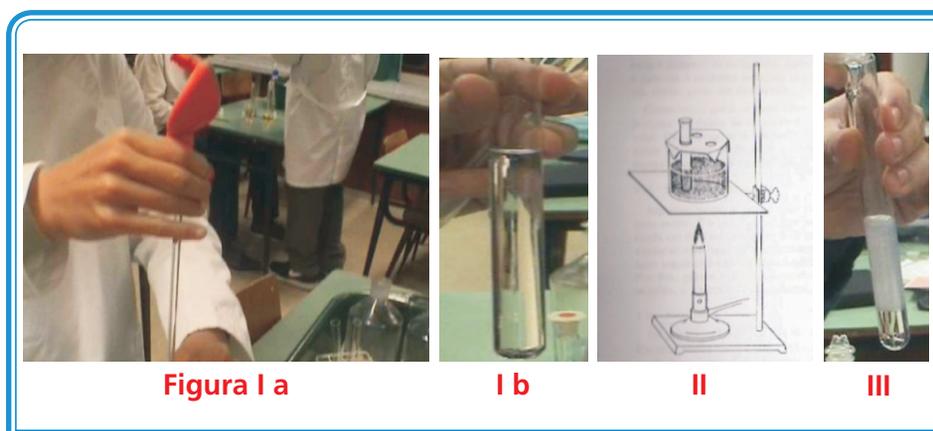
Coloca-se a ponta da pipeta no líquido que se quer medir e faz-se a sucção com uma pera de borracha (veja figura 13), mantendo sempre a ponta abaixo

do nível do líquido, caso contrário, ao se fazer a sucção, o líquido alcança a pera. A sucção deve trazer o líquido um pouco acima do traço de aferição e escoá-lo lentamente até o menisco (zero). Para escoar o líquido, deve-se colocar a pipeta na posição vertical com a ponta encostada na parede do recipiente. Deixa-se escorrer o líquido e espera-se de 15 a 20 segundos e, então, retira-se a gota aderida à ponta da pipeta. Não se deve soprar uma pipeta.



## Atividade de aprendizagem II

I - Pipetar: 1 ml da solução problema nitrato de prata ( $\text{AgNO}_3$ ) com a ajuda de uma pera (Figura Ia) em um tubo de ensaio limpo (Figura Ib).

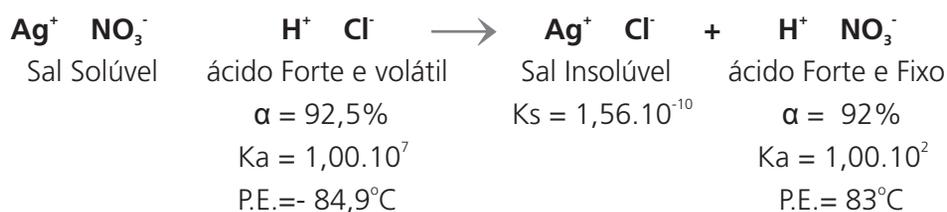


II - Aquecimento de soluções (Figura II): Aquecer em banho-maria a solução problema.

III - Precipitação (Figura III): adicionar duas gotas do reagente precipitante ( $\text{HCl}$ =ácido clorídrico). Observar a precipitação de um sal branco.

Desenvolva a seguir as reações do processo de formação do precipitado

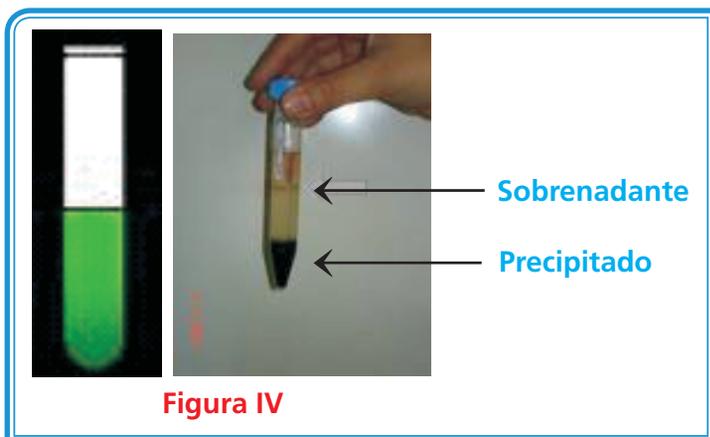
Molecular:



lônica :



**IV** - Centrifugação : Os produtos insolúveis podem ser separados da parte solúvel com o uso da centrífuga.



**V** - Verificação do precipitado (Figura IV): Adiciona-se mais uma gota do reagente de precipitação. Na parte solúvel não deverá ser evidenciada a formação de precipitado. Se ocorrer a formação do precipitado, a centrifugação deverá ser repetida.

**VI** -Separação do precipitado (Figura V): O sobrenadante é separado do precipitado por decantação



**VII** - Lavagem do precipitado : A lavagem do precipitado é feita com água destilada.

**VIII** -Dissolução do precipitado: ao precipitado, adicionar 10 gotas de hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ). Agitar até completa dissolução.

**IX-** Identificação do íon  $\text{Ag}^+$ : Ao tubo de ensaio com a solução do precipitado dissolvido, adicionar KI (iodeto de potássio).



### Atividade de aprendizagem III

Completar as reações químicas nas formas molecular e iônica.

- a) nitrato de prata e tiocianato de potássio
- b) nitrato de prata e cromato de potássio
- c) nitrato de prata e hidróxido de sódio.
- d) Nitrato de prata e brometo de potássio
- e) Nitrato de prata e fluoreto de sódio
- f) Nitrato de prata e sulfeto de sódio.
- g) ácido sulfúrico conc. e carbonato de sódio
- h) ácido sulfúrico conc. e acetato de sódio
- i) ácido sulfúrico conc. e cloreto de sódio
- j) ácido sulfúrico conc. e iodeto de sódio (CUIDADO! A REAÇÃO PRODUZ PRODUTO TÓXICO.)
- k) ácido sulfúrico conc. e brometo de sódio (CUIDADO! A REAÇÃO PRODUZ PRODUTO TÓXICO.)
- l) ácido sulfúrico conc. e sulfeto de sódio (CUIDADO! A REAÇÃO PRODUZ PRODUTO TÓXICO.)
- m) ácido sulfúrico com nitrato de cálcion
- n) ácido sulfúrico com nitrato de estrôncio
- o) ácido sulfúrico com nitrato de bário.
- p) Cloreto de bário com carbonato de sódio
- q) Cloreto de bário com sulfato de sódio

### 3.5 Análise sistemática de cátions

Para fins de análise qualitativa sistemática, os cátions são classificados em cinco grupos, tomando-se por base sua peculiaridade a determinados reagentes, ou seja, os íons de comportamento análogo são reunidos dentro de um grupo. Os reagentes usados para a classificação dos cátions mais comuns são o ácido clorídrico, o ácido sulfídrico (sulfeto de hidrogênio), o sulfeto de amônio e o carbonato de amônio. A classificação se baseia no modo como os cátions reagem a tais reagentes pela formação ou não de precipitados.

Os cinco grupos e suas características são, como segue:

## CLASSIFICAÇÃO DE CÁTIONS

### Grupo I. Formam precipitados (pp) com ácido clorídrico diluído

Reativo	Cátions do grupo I	Comportamento com o reativo
HCl	Chumbo $Pb^{2+}$	Ppt $PbCl_2$ (branco); pp muito solúvel
	Mercúrio (I) $Hg_2^{2+}$	Ppt $Hg_2Cl_2$ (branco)
	Prata $Ag^+$	Ppt $AgCl$ (branco)

### Grupo II. Não reagem com HCl, mas formam pp com ácido sulfídrico ( $H_2S$ ) em meio ácido mineral diluído. O $H_2S$ pode ser gerado por aquecimento da tioacetamida ( $CH_3CSNH_2$ )

Reativo	Cátions do grupo II	Comportamento com o reativo
$H_2S$ em meio de HCl diluído	Cobre $Cu^{2+}$	pp $CuS$ (preto)
	Estanho (II) $Sn^{2+}$	pp $SnS$ (marrom-claro)
	Estanho (IV) $Sn^{4+}$	pp $SnS_2$ (amarelo)
	Antimônio (III) $Sb^{3+}$	pp $Sb_2S_3$ (alaranjado)
	Arsênio (III) $As^{3+}$	pp $As_2S_3$ (amarelo)
	Bismuto $Bi^{3+}$	pp $Bi_2S_3$ (marrom)
	Cádmio $Cd^{2+}$	pp $CdS$ (amarelo)
	Chumbo (II) $Pb^{2+}$	pp $PbS$ (marrom)
	Mercúrio (II) $Hg^{2+}$	pp $HgS$ (preto)

### GRUPO III. Não reagem com os dois reativos anteriores. No entanto, formam pp com sulfeto de hidrogênio ( $H_2S$ ) em presença de amônio em soluções alcalinizadas com amônia, na forma de sulfetos, com exceção do alumínio e cromo que precipitam como hidróxidos

Reativo	Cátions do grupo III	Comportamento com o reativo
$NH_4OH$ em presença de amônio	Alumínio $Al^{3+}$	Pp $Al(OH)_3$ (branco)
	Crômio (III) $Cr^{3+}$	Pp $Cr(OH)_3$ (cinza-esverdeado)
	Ferro (III) $Fe^{3+}$	Pp $Fe(OH)_3$ (marrom-avermelhado)
	Manganês (II) $Mn^{2+}$	Pp $Mn(OH)_2$ (branco) Pp $MnS$ (Rosado)
$(NH_4)_2S$ em meio amoniacal e em presença de cloreto de amônio	Cobalto (II) $Co^{2+}$	Pp $Co(OH)_2$ (azul) Pp $CoS$ (Preto)
	Níquel (II) $Ni^{2+}$	Pp $Ni(OH)_2$ (verde) Pp $NiS$ (Preto)
	Zinco $Zn^{2+}$	Pp $Zn(OH)_2$ (branco) Pp $ZnS$ (branco)

**Grupo IV. Não pp com os reativos anteriores.  
Eles formam pp com carbonato de amônio**

Reativo	Cátions do grupo I	Comportamento com o reativo
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (meio neutro ou moderada/ alcalino)	Bário Ba <sup>2+</sup>	Pp BaCO <sub>3</sub> (branco)
	Cálcio Ca <sup>2+</sup>	Pp CaCO <sub>3</sub> (branco)
	Estrôncio Sr <sup>2+</sup>	Pp SrCO <sub>3</sub> (branco)

**Grupo V.** Formado por cátions comuns, que não reagem com os reagentes dos grupos anteriores: magnésio (Mg<sup>2+</sup>), sódio (Na<sup>+</sup>), potássio (K<sup>+</sup>), amônio (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>), lítio (Li<sup>+</sup>).

O trabalho experimental da análise qualitativa consiste, em nosso curso, na identificação e/ou separação de cátions. Vamos apresentar aqui apenas ensaios para os cátions do grupo I e do grupo II. Na sequência, apresentamos apenas as técnicas de semimicroanálise a serem utilizadas na análise sistemática que aborda a detecção de cátions do grupo 1 (Ag<sup>+</sup>, Pb<sup>2+</sup> e Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup>) e do grupo 2 **A** (Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup> e Bi<sup>3+</sup>).

### 3.5.1 Primeiro grupo de cátions: grupo da prata

Os íons prata(I), mercurioso e chumbo (II) precipitam sob a forma de cloretos, formando precipitados brancos de cloreto de prata, cloreto mercurioso e cloreto de chumbo (II), quando em presença de ácido clorídrico diluído ou cloretos solúveis.

O cloreto de chumbo II não precipita totalmente neste grupo por ser bastante solúvel em água, razão pela qual será novamente detectado no segundo grupo de cátions sob a forma de sulfeto.



**Entende-se por reações características as reações que são especificadas a determinados íons ou a um determinado grupo de íon.**

A tabela 8 evidencia a solubilidade dos diferentes cátions do grupo 1.

**Tabela 8: Solubilidade dos cloretos do grupo da prata em água**

SAL	K <sub>ps</sub>	SOLUBILIDADE MOLAR	SOLUBILIDADE A 100 °C (g/L)	SOLUBILIDADE A 25 °C (g/L)
Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1,1.10 <sup>-18</sup>	6,5.10 <sup>-7</sup> M	1.10 <sup>-3</sup> a 43 °C	3,1.10 <sup>-4</sup>
AgCl	1,8.10 <sup>-10</sup>	1,3.10 <sup>-5</sup> M	2,1.10 <sup>-3</sup>	1,9.10 <sup>-3</sup>
PbCl <sub>2</sub>	1,7.10 <sup>-5</sup>	1,6.10 <sup>-2</sup> M	33,4	4,5

O íon  $\text{Hg}^+$  não existe, o que existe é  $^+\text{Hg}:\text{Hg}^+$  ou  $\text{Hg}_2^{+2}$

### a) Reações dos cátions do grupo 1

No Quadro 3 a seguir, existem diversos reagentes que dão reações com os íons do grupo prata ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{+2}$  e  $\text{Hg}_2^{+2}$ ). Essas reações serão realizadas no laboratório de forma demonstrativa, utilizando três diferentes tubos de centrífuga, observando o procedimento abaixo:

- no tubo A, 3 gotas de uma solução de  $\text{Ag}^+$  (cátion prata, a solução é de nitrato de prata)
- no tubo B, 3 gotas de uma solução de  $\text{Pb}^{+2}$  (Cátion plumboso ou chumbo II, a solução é de nitrato de Chumbo II)
- no tubo C, 3 gotas de uma solução de  $\text{Hg}_2^{+2}$ . (Cátion mercurioso, a solução é de nitrato mercurioso)
- em seguida, dilua com água o volume de cada um dos tubos com 5 gotas de água e acrescente em cada um 2 ou 3 gotas do reativo, HCl ácido clorídrico.

**Atenção:** Um ligeiro excesso do ácido clorídrico é desejável, a fim de manter a concentração dos três cátions, deixados em solução, a mais baixa possível.



Um grande excesso deve ser evitado para que a formação de cloro-complexos fracamente dissociados (como os descritos nas equações abaixo)



não reduza a concentração de cátions a um valor tal, que a precipitação seja incompleta ou não ocorra de modo algum:  $[\text{Pb}^{+2}][\text{Cl}^-]^2 < K_{ps}$ .



Cada reação será executada em tubos de ensaios diferentes, as quais serão numeradas conforme o número descrito no Quadro 3. Por exemplo, a reação

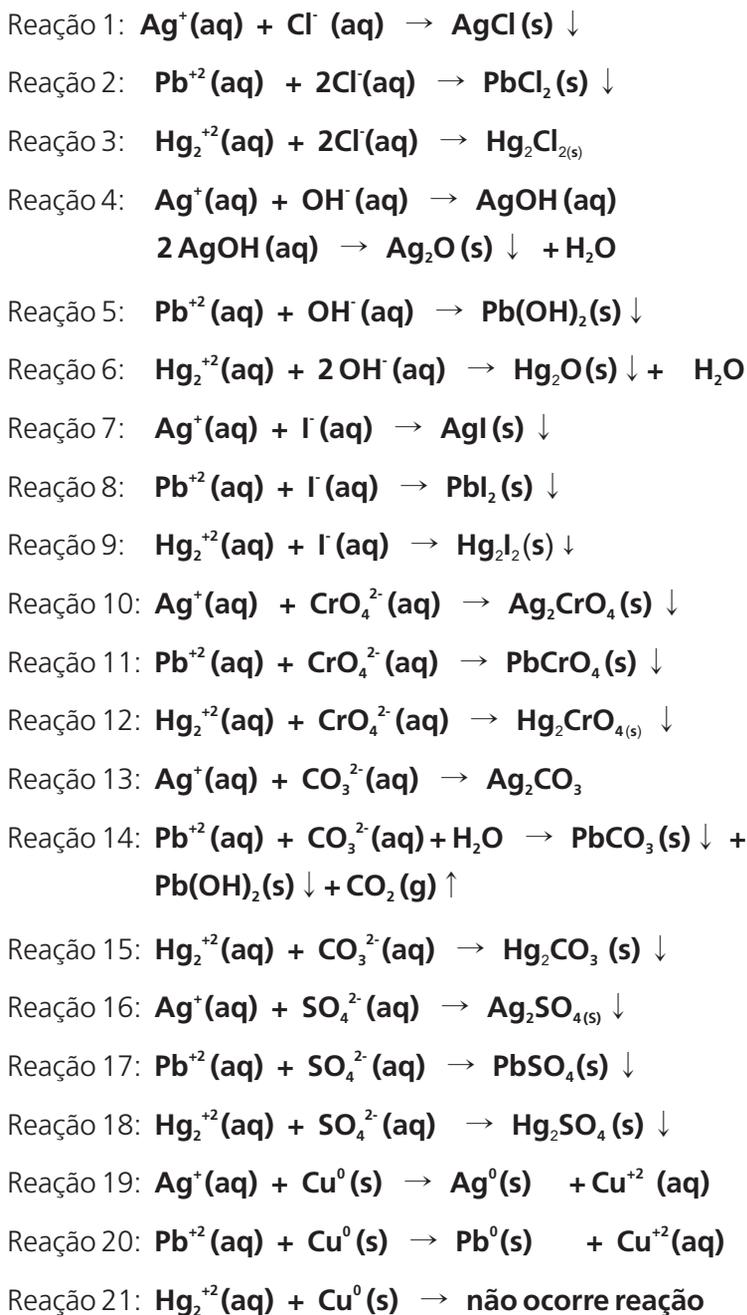
1 será a reação do cátion  $\text{Ag}^+$  com  $\text{HCl}$ ; a reação 2, aquela do cátion  $\text{Pb}^{+2}$  e o  $\text{HCl}$ ; e a reação 3 do cátion  $\text{Hg}_2^{+2}$  com  $\text{HCl}$ . No quadro 3, estão relacionadas 21 reações, as quais serão descritas em aula prática demonstrativa para melhor compreensão dos fenômenos químicos observados.

Verifique o precipitado formado (aspecto físico) e a solubilidade dos hidróxidos e ácidos. Interprete o fenômeno químico observando e em seguida escreva a equação química. Lembre-se; a reação é de dupla troca. Verifique inicialmente quais os cátions e ânions que participam da reação. Preencha o quadro de acordo com o exemplo dado nele.

Repetir o procedimento anterior, para cada um dos reagentes da primeira coluna do quadro abaixo, preenchendo-o com as devidas anotações, confirmando os resultados previstos mediante a prática.

Quadro 3: reações características dos cátions do grupo 1						
Reativo	$\text{Ag}^+$	$\text{Pb}^{+2}$	$\text{Hg}_2^{+2}$			
Ácido clorídrico (HCl)	Ppt: AgCl Cor: Branco Reação: Ks =	<b>1</b>	Ppt: $\text{PbCl}_2$ Cor: Branco Reação: Ks=	<b>2</b>	Ppt: $\text{Hg}_2\text{Cl}^2$ Cor: Branco Reação: Ks=	<b>3</b>
NaOH 1 a 2 gotas + excesso	Ppt: Cor: Reação: Ks	<b>4</b>	Ppt: Cor: Reação: Ks	<b>5</b>	Ppt: Cor: Reação: Ks	<b>6</b>
KI 1 a 2 gotas + excesso	Ppt: Cor: Reação: Ks	<b>7</b>	Ppt: Cor: Reação: Ks	<b>8</b>	Ppt: Cor: Reação: Ks	<b>9</b>
$\text{K}_2\text{CrO}_4$	Ppt: Cor: Reação: Ks	<b>10</b>	Ppt: Cor: Reação: Ks	<b>11</b>	Ppt: Cor: Reação: Ks	<b>12</b>
$\text{Na}_2\text{CO}_3$ + ebulição	Ppt: Cor: Reação: Ks	<b>13</b>	Ppt: Cor: Reação: Ks	<b>14</b>	Ppt: Cor: Reação: Ks	<b>15</b>
$\text{H}_2\text{SO}_4$	Ppt: Cor: Reação: Ks	<b>16</b>	Ppt: Cor: Reação: Ks	<b>17</b>	Ppt: Cor: Reação: Ks	<b>18</b>
Placa de cobre	Explique	<b>19</b>	Explique	<b>20</b>	Explique	<b>21</b>

As reações dos cátions relacionadas no quadro 3 se apresentam a seguir:



Vamos repetir aqui: Os métodos por via úmida de análise qualitativa, normalmente, prosseguem em três estágios:

- a) Os íons são separados em grupos amplos, com base nas propriedades de solubilidade;
- b) Os íons são identificados por meio de testes específicos;
- c) Os íons individuais em cada grupo são separados seletivamente em membros de dissolução no grupo;

No Quadro 3, procuramos evidenciar os estágios A e B da análise qualitativa. O estágio 3 será apresentado a seguir, através também de aula prática demonstrativa.

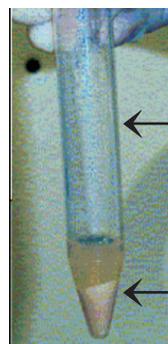
### b) Processo analítico para separação dos cátions do grupo 1

Misture, em um tubo de ensaio, 2 ml de solução de nitrato de prata, 2 ml de nitrato de chumbo II e 2 ml de nitrato mercurioso. Esta solução será denominada SOLUÇÃO-PROBLEMA.



**Lembre-se:** o objetivo agora é a separação seletiva destes três cátions que foram misturados.

**1ª Etapa** - Adicione 2 a 3 gotas de HCl 2 M à solução-problema, até completa precipitação. Centrifugar. Lavar o precipitado.



← **Sobrenadante (1)**

← **Precipitado Branco (2)**

{  
Mistura de  
AgCl, PbCl<sub>2</sub>  
e Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>  
}

← **Trate com carinho estes Precipitados**



**Atenção:** Identifique os tubos contendo o sobrenadante (1) e a mistura de precipitados (2).

A solução sobrenadante (1) contém os cloretos solúveis, até mesmo parcialmente, o cloreto de chumbo. Observe a solubilidade destes cloretos na Tabela 8.

O precipitado (2) pode ser formado de cloreto de prata, cloreto de chumbo II e cloreto mercurioso.

A precipitação do grupo faz uso de uma propriedade comum aos três cátions: a formação de um cloreto insolúvel. Por outro lado, os íons são diferentes entre si, em tantos aspectos, que fica fácil separá-los. Todos os cloretos se

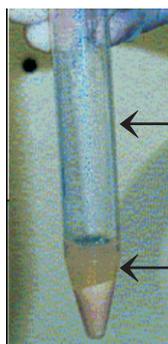
tornam mais solúveis com o aumento de temperatura, mas o efeito só é pronunciado no caso do cloreto de chumbo.

## 2ª Etapa – Separação do íon chumbo ( $\text{Pb}^{+2}$ )

O cloreto de chumbo (II) é solúvel em água quente, ao passo que os outros precipitados constituídos pelos cloretos de prata e mercurioso não o são.



À mistura de precipitados (2) adicionar 10 gotas de água destilada. Aquecer por 5 minutos em banho-maria. Agitar com cuidado, usando um bastão de vidro (CUIDADOSAMENTE) e centrifugar. Repetir o procedimento, se necessário.



← **Sobrenadante (3)** → **Cátion  $\text{Pb}^{+2}$**

← **Precipitado (4)** → **Mistura de  $\text{AgCl}$  e  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$**

No sobrenadante (3), tem-se o íon  $\text{Pb}^{+2}$  que foi dissolvido, enquanto os cloretos de prata e mercúrio permaneceram na fase sólida.

- Separar o sobrenadante (3) do precipitado (4) por decantação.
- Cada um deverá ser disposto em tubos de ensaio identificados.

## 3ª Etapa - Identificação do íon chumbo ( $\text{Pb}^{+2}$ ) = Ao sobrenadante

O cátion chumbo II pode ser identificado pela reação com  $\text{K}_2\text{CrO}_4$



Precipitado amarelo brilhante confirma a presença de  $\text{Pb}^{+2}$

**Observação:** Em soluções frias, o íon  $\text{Pb}^{+2}$  reprecipita, apresentando cristais em forma de agulhas.



**4ª Etapa** – Separação do íon prata ( $\text{Ag}^+$ )  $\longrightarrow$  **Precipitado (4)**

**Informação:** O cloreto de prata é solúvel em hidróxido de amônio, formando o complexo  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}$  (cloreto de diamin prata), conforme a reação:



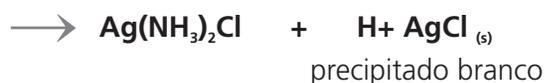
- Adicionar 10 gotas de  $\text{NH}_4(\text{OH})$  ao precipitado 4 (**Mistura de  $\text{AgCl}$  e  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$** ) e agitar com um bastão de vidro cuidadosamente para que ocorra a dissolução do cloreto de prata.
- Adicionar 10 gotas de água destilada, agitar, centrifugar.
- Fazer a separação da prata, a qual se encontra no sobrenadante dissolvida, e do cloreto mercurioso, o qual se encontra na fase sólida.



**5ª Etapa** - Identificação do íon  $\text{Ag}^+$   $\longrightarrow$  **Sobrenadante (5)**

Divida o sobrenadante em dois tubos de ensaio.

Ao primeiro tubo de ensaio, adicione 5 a 10 gotas de  $\text{HNO}_3$ ; o precipitado branco confirma a presença do cátion prata, conforme a reação:



Ao segundo tubo de ensaio, adicione 2 gotas de KI (iodeto de potássio) + 2 gotas de  $\text{HNO}_3$  ácido nítrico para acidificar o meio. A formação de precipitado amarelo limão confirma  $\text{Ag}^+$  conforme a reação:



A amônia provoca uma falta de proporcionalidade no cloreto de mercúrio (I). Metade do mercúrio I é reduzido a mercúrio livre, que é preto, e se apresenta numa forma finamente dividida. A outra metade é oxidada a aminocloreto de mercúrio (II):



A formação do resíduo preto é, em geral, uma indicação suficiente da presença original de mercúrio (I).

### 6a Etapa – Identificação do íon mercuroso ( $\text{Hg}_2^{+2}$ ) $\longrightarrow$ **Precipitado (6)**

O precipitado (6) oriundo da reação com amônia é dissolvido em água régia (uma mistura de ácido nítrico e clorídrico concentrados), conforme as reações:



O íon Tetracloromercurato (II),  $\text{HgCl}_4^{-2}$ , é formado em ambas as reações. Caso se deseje a confirmação da presença de mercúrio, esta pode ser obtida após a remoção do cloreto de prata da mistura, adicionando-se cloreto de estanho (II) à solução. O mercúrio é reduzido, primeiramente, ao branco  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ :



E, em seguida, a mercúrio preto ( $\text{Hg}(l)$ ).



Parte experimental:

- a) Ao precipitado (6) adiciona, 10 gotas de água destilada, centrifugar, e desprezar o sobrenadante.
- b) Ao precipitado, após lavagem, deverá ser adicionada água régia recém-preparada (6 gotas de HCl conc. e 2 gotas de  $\text{HNO}_3$  conc.). Levar ao aquecimento em banho-maria para remover o excesso de ácido nítrico e clorídrico.

- c) Adicionar 10 a 15 gotas de água destilada e agitar cuidadosamente com um bastão de vidro. Adicionar, em seguida, cloreto de estanho II.
- d) Precipitado branco, cinza ou preto confirma a presença de  $\text{Hg}_2^{+2}$

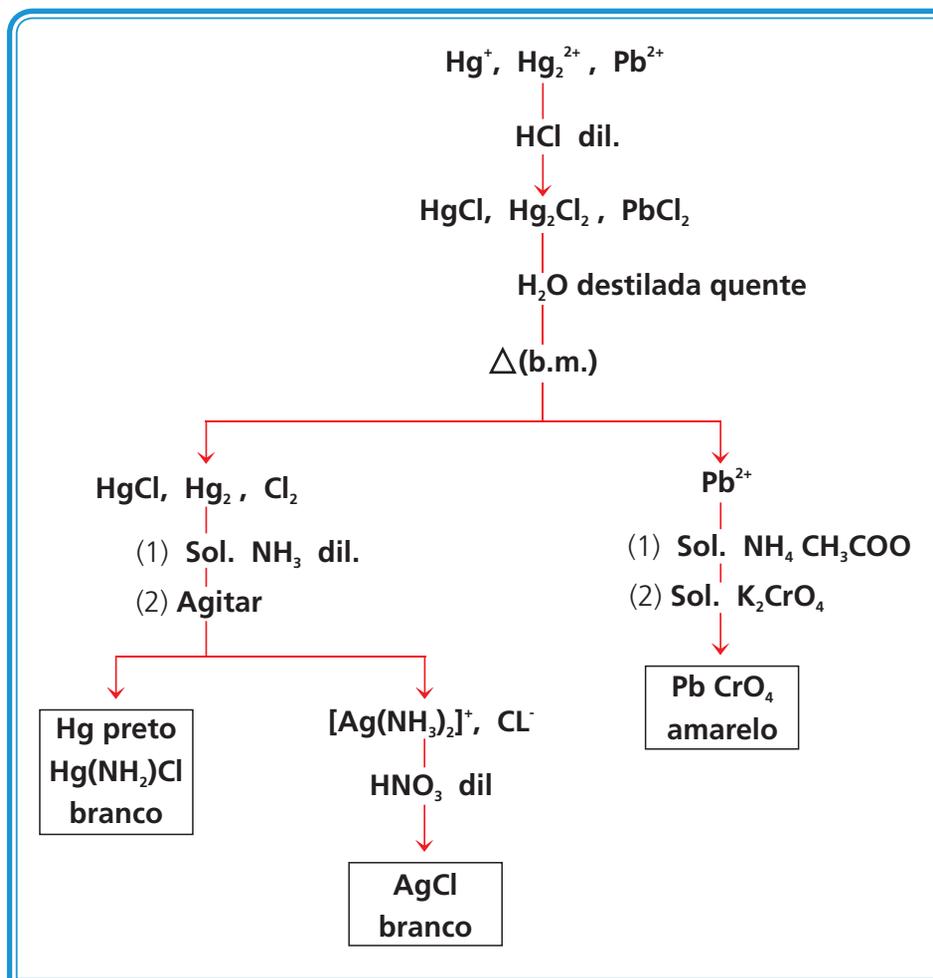


Figura 12 -Marcha analítica para separação e identificação dos cátions do grupo I

### 3.5.2 Segundo grupo de cátions

Como já foi descrito, os cátions do GRUPO II não reagem com HCl, mas formam pp com ácido sulfídrico ( $\text{H}_2\text{S}$ ) em meio ácido mineral diluído. O  $\text{H}_2\text{S}$  pode ser gerado por aquecimento da tioacetamida ( $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$ ).

**Cátions do grupo II: II A =  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Pb}^{+2}$ ,  $\text{Hg}^{+2}$  e  $\text{Bi}^{+3}$**

**II B =  $\text{As}^{+3}$ ;  $\text{Sn}^{+4}$ ;  $\text{Sb}^{+3}$ ;  $\text{Cd}^{+2}$**

A característica comum mais notável destes elementos é a afinidade por sulfetos.

Reativo coletor:  $\text{H}_2\text{S}$  através da hidrólise ácida da tioacetamida ( $\text{CH}_3\text{C}(=\text{S})\text{NH}_2$ ).

Cátions a serem estudados: apenas os do grupo II A

O quadro 4 apresenta a extensão da precipitação de sulfetos em meios, com pH variáveis. É importante lembrar que, quanto menor o valor de  $K_{ps}$ , menos solúvel será o sulfeto:  $\text{pkps} = -\log K_{ps}$ , portanto quanto maior o valor do  $\text{pkps}$ , menos solúvel será o sulfeto.

Quadro 4: Extensão da precipitação de sulfetos em vários meios									
	Kps	Em HCl 6M	Em HCl 3 M	Em HCl 1M	Em HCl 0,5M	Em HCl 0,2M	Em tampão $[\text{H}^+] = 10^{-2}$	Em tampão $[\text{H}^+] = 10^{-6}$	Em $\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl} + (\text{NH}_4)_2\text{S}$
2°	Grupo	de Cátions							
$\text{As}_2\text{S}_5$	----	P	S	S	S	S	S	S	----
$\text{As}_2\text{S}_3$	----	P	P	P	P	P	P	P	----
HgS	$3 \times 10^{-52}$	P	P	P	P	P	P	P	P
CuS	$8 \times 10^{-36}$	P	P	P	P	P	P	P	P
$\text{Sb}_2\text{S}_5$	----	I	P	P	P	P	P	P	----
$\text{Sb}_2\text{S}_3$	----	----	P	P	P	P	P	P	----
$\text{SnS}_2$	----	I	P	P	P	P	P	P	----
SnS	----	----	P	P	P	P	P	P	I
$\text{Bi}_2\text{S}_3$	$1 \times 10^{-96}$	----	----	P	P	P	P	P	P
PbS	$8 \times 10^{-28}$	----	I	I	I	P	P	P	P
CdS	$7 \times 10^{-27}$	----	----	I	P	P	P	P	P

Convenção:

**P** = precipitação completa,

**I** = precipitação incompleta,

**S** = precipitação lenta mas eventualmente completa,

**CP** = não precipitado sozinho mas coprecipitado com outros sulfetos ;

---- = não precipita.

### a) Reações dos cátions do grupo II

No Quadro 5 abaixo, existem diversos reagentes que dão reações com os íons do grupo II A (do cobre):  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Pb}^{+2}$ ,  $\text{Hg}^{+2}$  e  $\text{Bi}^{+3}$ . Essas reações serão realizadas no laboratório de forma demonstrativa, utilizando diferentes tubos de centrífuga.

Cada reação será executada em tubos de ensaios diferentes, a qual será numerada conforme o número descrito no Quadro 4. Por exemplo, a reação 1 será a reação do cátion  $\text{Cu}^{+2}$  com  $\text{NH}_4\text{OH}$ , a reação 2 aquela do cátion  $\text{Pb}^{+2}$  e o  $\text{NH}_4\text{OH}$ , a reação 3 do cátion  $\text{Hg}^{+2}$  com  $\text{NH}_4\text{OH}$  e a reação 4 do íon  $\text{Bi}^{+3}$  com  $\text{NH}_4\text{OH}$ . No quadro 4 estão relacionadas 20 reações, as quais serão descritas em aula prática demonstrativa para melhor compreensão dos fenômenos químicos observados.

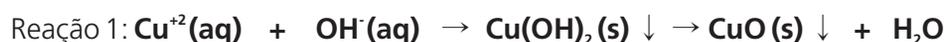
Verifique o precipitado formado (aspecto físico) e a solubilidade dos hidróxidos e ácidos. Interprete o fenômeno químico observando e, em seguida, escreva a equação química. Lembre-se; a reação é de dupla troca. Verifique inicialmente quais os cátions e ânions que participam da reação. Preencha o quadro de acordo com o exemplo dado nele.

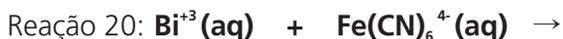
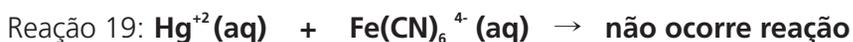
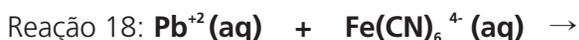
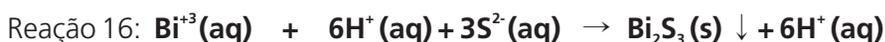
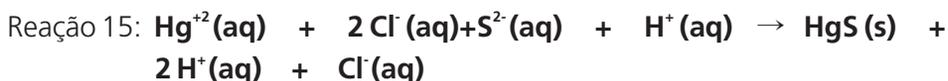
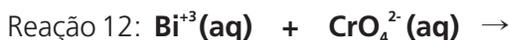
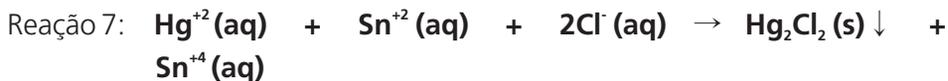
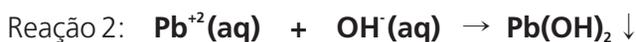
Repetir o procedimento anterior, para cada um dos reagentes da primeira coluna do quadro abaixo, preenchendo-o com as devidas anotações, confirmando os resultados previstos mediante a prática.

Quadro 5: Reações características dos cátions do grupo II A				
Reativo	$\text{Cu}^{+2}$	$\text{Pb}^{+2}$	$\text{Hg}^{+2}$	$\text{Bi}^{+3}$
1 gota $\text{NH}_4\text{OH}$ + excesso	Ppt: Cor: Reação: Ks = <b>1</b>	Ppt: Cor: Reação: Ks= <b>2</b>	Ppt: Cor: Reação: Ks= <b>3</b>	Ppt: Cor: Reação: Ks= <b>4</b>
$\text{SnCl}_2$	Ppt: Cor: Reação: Ks <b>5</b>	Ppt: Cor: Reação: Ks <b>6</b>	Ppt: Cor: Reação: Ks <b>7</b>	Ppt: Cor: Reação: Ks <b>8</b>
$\text{K}_2\text{CrO}_4$	Ppt: Cor: Reação: Ks <b>9</b>	Ppt: Cor: Reação: Ks <b>10</b>	Ppt: Cor: Reação: Ks <b>11</b>	Ppt: Cor: Reação: Ks <b>12</b>
TAA (acidificar o meio com 2 gotas de HCl 5 M)	Ppt: Cor: Reação: Ks <b>13</b>	Ppt: Cor: Reação: Ks <b>14</b>	Ppt: Cor: Reação: Ks <b>15</b>	Ppt: Cor: Reação: Ks <b>16</b>
$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ Ferrocianeto de potássio	Ppt: Cor: Reação: Ks <b>17</b>	Ppt: Cor: Reação: Ks <b>18</b>	Ppt: Cor: Reação: Ks <b>19</b>	Ppt: Cor: Reação: Ks <b>20</b>

**TAA** = Tioacetamida

As reações dos cátions relacionadas no quadro 5 se apresentam a seguir:





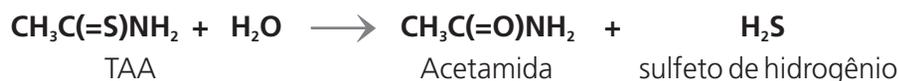
## b) Princípio de separação dos cátions do grupo IIA: grupo do cobre

O grupo II A é formado pelos cátions  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Pb}^{+2}$ ,  $\text{Hg}^{+2}$  e  $\text{Bi}^{+3}$ , tendo como agente precipitante a Tioacetamida (TAA). A característica comum mais notável destes elementos é a afinidade por sulfetos. Os sulfetos deste grupo têm produtos de solubilidade muito baixos, necessitando de uma concentração muito baixa de íon sulfeto para precipitação.

A tioacetamida (TAA) é usada para precipitar sulfetos, em grande parte por causa das desagradáveis e perigosas características do sulfeto de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{S}$ ) e, em parte, por causa das vantagens de se efetuar a precipitação em

meio homogêneo. Os sulfetos obtidos pela hidrólise da tioacetamida dão precipitados mais finos e mais cristalinos que os obtidos com o H<sub>2</sub>S. Eles são mais fáceis de sedimentar por centrifugação e são menos contaminados por íons coprecipitados.

A hidrólise da TAA produz prioritariamente acetamida e sulfeto de hidrogênio.



Esta reação é catalisada por ácido. Em soluções ácidas diluídas, a lei da velocidade é:

$$\text{Velocidade de formação de H}_2\text{S} = k [\text{H}^+] [\text{CH}_3\text{C(=S)NH}_2]$$

A constante de velocidade K é 0,019 L mol<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup> a 60°C e 0,21 a 90°C. Consequentemente:

$$(\text{velocidade a } 90^\circ\text{C}) / (\text{velocidade a } 60^\circ\text{C}) = 0,21 / 0,019 = 11$$

Se as concentrações do íon hidrogênio e da tioacetamida forem as mesmas nas duas temperaturas, isto significa que se leva uma hora para produzir certa concentração de sulfeto de hidrogênio a 60°C. Demoram-se apenas cinco minutos para atingir a mesma concentração a 90°C. Fica evidente a vantagem de se efetuar a precipitação com tioacetamida em temperaturas o mais próximo possível do ponto de ebulição.

Em soluções ácidas, com pH abaixo de 3, a velocidade de precipitação de sulfetos é governada pela velocidade de hidrólise da tioacetamida. Decorre daí que, se a acidez for aumentada, a precipitação se processará mais rapidamente.

#### 5.4.2.3 Processo analítico para separação dos cátions do 2º grupo

- a) Misture em um tubo de ensaio 1 ml de solução de nitrato de cobre (II), 1 ml de nitrato de chumbo (II), 1 ml de nitrato mercúrico e 1 ml de nitrato de bismuto (III). Esta solução será denominada SOLUÇÃO-PROBLEMA (SP).
- b) Adicionar à SP 3 gotas de HCl 5M, 10 gotas de NH<sub>4</sub>Cl e 5 gotas de TAA.
- c) Aquecer por 5' e observar a cor do pptado.
- d) Aquecer por 15'. Agitar com um bastão de vidro, cuidadosamente, durante todo o aquecimento.

## Sobrenadante 1

### Precipitado 2



CuS, PbS, HgS e Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>

O teste precisará ser repetido se não houver a formação do precipitado (2) após a hidrólise. Desta forma, após aproximadamente 5' do início da hidrólise, observada a não formação de um precipitado preto, deverá ser adicionado mais TAA .

e) Centrifugar

f) Separar o precipitado do sobrenadante por decantação, identificando os tubos de ensaio (1)= sobrenadante e (2)= precipitados .

O precipitado 2 é formado de acordo com as seguintes reações:



I. Separação do íon Hg<sup>+2</sup> (Mercúrico)

**Informação:** Dos sulfetos precipitados, somente o de mercúrio não é solúvel em ácido nítrico

a) Lavar o pptado (adicionar 10 gotas de água + 2 gotas de NH<sub>4</sub>Cl, agitar, centrifugar e desprezar o sobrenadante)

b) Adicionar 20 gotas de HNO<sub>3</sub> diluído, aquecer por 5' em banho-maria, agitar com bastão de vidro cuidadosamente e centrifugar.

c) A solução sobrenadante (3) pode conter os íons Cu<sup>+2</sup>, Pb<sup>+2</sup>, e Bi<sup>+3</sup>, enquanto o precipitado (4) contém HgS.

### Sobrenadante (3)



Íons Cu, Pb, e Bi solúveis

### Precipitado (4)



Contém HgS sólido

**Informação:** O grupo 2 é muito grande (Observe quadro XX) e é subdividido em II-A e II-B. Esta divisão é baseada no caráter ácido ou básico dos sulfetos. Uma base forte, como o KOH 0,5 M dissolve os sulfetos ácidos de arsênio, antimônio e de estanho com a consequente formação de oxi e tio-ânions. O único outro sulfeto com caráter ácido é o mercúrio II, mas é tão fraco em meio ácido, que sua solubilidade é pequena quando a concentração da base é mantida baixa.

Os sulfetos insolúveis em KOH são os de mercúrio II, chumbo II, cobre II, bismuto III e cádmio II. Todos eles se dissolvem em ácido nítrico 3 M, com exceção do mercúrio II que é muito insolúvel ( $K_{ps} = 3 \times 10^{-52}$ ).

A fim de se dissolver o HgS, deve ser usada água régia que, a um só tempo, oxida o sulfeto e é capaz de remover o  $Hg^{+2}$  na forma do fracamente dissociado  $HgCl_4^{-2}$ , em consequência do que o produto da concentração decresce para um valor abaixo do valor de equilíbrio. A equação química pode ser obtida balanceando-se e combinando-se as equações parciais:



O mercúrio pode ser identificado na solução, fazendo-se a redução com cloreto de estanho II para o branco de  $Hg_2Cl_2$  ou para uma mistura cinza de  $Hg_2Cl_2$  e Hg.

II. identificação do íon  $Hg^{+2}$  (Mercúrico)

**Contém HgS sólido**

**a)** Adicionar água régia. Agitar e aquecer por 5 minutos ou mais para remover todo o S.



**b)** Para evitar a interferência do cloro, pode-se aquecer logo após os 5' necessários em fogo direto. Este procedimento exige muito cuidado, pois os vapores eliminados nesta etapa são muito tóxicos.

**c)** adicionar 10 gotas de água destilada e 5 gotas de cloreto de estanho II ( $SnCl_2$ )

**d)** pptado branco ou cinza confirma a presença de  $Hg^{+2}$

Reação:  $2\text{HgCl}_4^{-2} + \text{Sn}^{++} \longrightarrow \text{SnCl}_6^{-} + \text{Hg}_2\text{Cl}_2(s)$  E, em seguida, a mercúrio preto ( $\text{Hg}_{(l)}$ ).



### III. Separação do íon cúprico ( $\text{Cu}^{+2}$ )

**Sobrenadante 3**



**Íons Cu, PbS e Bi dissolvidos**

**a)** Adicionar hidróxido de amônio até que a solução se torne alcalina (verificar com papel tornassol). Agitar cuidadosamente com bastão de vidro e centrifugar.

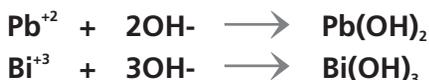
O sobrenadante azul contém o complexo amoniacal de  $\text{Cu}^{+2}$ , e os precipitados são os hidróxidos de bismuto e de chumbo.

**Íons dissolvidos =  $\text{Cu}^{+2}$**

**Precipitado bismuto e chumbo**



Os precipitados formados são hidróxidos de chumbo e bismuto.



**b)** Separar o precipitado do sobrenadante por decantação

**Sobrenadante (4)**  
**Íons dissolvidos =  $\text{Cu}^{+2}$**

**Precipitado (5)**  
**Bismuto e chumbo**

Para verificar o pH, colocar uma gota da solução do tubo de ensaio (4) em um vidro relógio e adicionar uma gota de indicador fenolftaleína. Na presença deste indicador, a solução tornar-se-á rosa pink a um pH alcalino.

### IV. Identificação do íon cúprico ( $\text{Cu}^{+2}$ )

**Sobrenadante 4**

**a)** Adicionar 1 gota de fenolftaleína e adicionar ácido acético até pH ácido.

**b)** Agitar o tubo de ensaio com bastão de vidro e adicionar 3 gotas de ferrocianeto de potássio [ $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ]



V. Separação do íon chumbo ( $\text{Pb}^{+2}$ )  $\longrightarrow$

**Precipitado 5**  
**Bismuto e chumbo**

Informação: O hidróxido de chumbo é solúvel em NaOH

a) Adicionar 10 gotas de NaOH, agitar cuidadosamente e centrifugar.

<b>Sobrenadante</b> <b><math>\text{Pb}^{+2}</math></b>	<b>Precipitado</b> <b><math>\text{Bi}(\text{OH})_3</math></b>
---	--

b) Precipitado branco indica a presença do íon  $\text{Bi}^{+3}$

c) Separe por decantação o sobrenadante e o precipitado.

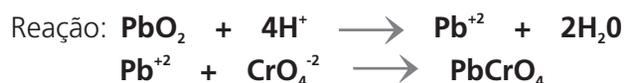
<b>Sobrenadante (6)</b> <b><math>\text{Pb}^{+2}</math></b>	<b>Precipitado (7)</b> <b><math>\text{Bi}(\text{OH})_3</math></b>
---	--

VI. Identificação do íon Chumbo ( $\text{Pb}^{+2}$ )  $\longrightarrow$

**Sobrenadante (6)**  
 **$\text{Pb}^{+2}$**

a) Adicionar 1 gota de fenolftaleína ao sobrenadante (6). Em seguida, adicionar ácido acético (HAc) até pH ácido.

b) Agitar o tubo de ensaio cuidadosamente com bastão de vidro e adicionar de cromato de potássio ( $\text{PbCrO}_4$ ).



VII. Identificação do íon  $\text{Bi}^{+3}$   $\longrightarrow$

**Precipitado (7)**  
 **$\text{Bi}(\text{OH})_3$**

A identificação do bismuto se baseia na redução do hidróxido de bismuto a bismuto metálico preto, utilizando estanita como redutor.



a) O estanita de sódio deve ser preparado no momento do uso ( 5 gotas de de  $\text{SnCl}_2 + 10$  gotas de NaOH preparados em um tubo de ensaio separado).

**Atenção:** A solução de estanita, após sua preparação, deve se tornar incolor. Caso isso não aconteça, adicionar NaOH em excesso.



**c)** Depois de preparada a solução do estanita, adicionar ao precipitado de hidróxido de bismuto (7).

**d)** Precipitado preto confirma a presença de  $\text{Bi}^{+3}$



# Aula 4 - Fundamentos de química analítica quantitativa

## Objetivos:

Ao final do estudo deste tema você saberá:

- compreender os fundamentos das técnicas de análise quantitativa;
- praticar técnicas básicas de análise quantitativa.

Esta parte que trata dos Fundamentos de Química Analítica Quantitativa Experimental será realizada através de aulas teóricas e trabalhos práticos em laboratório, visando à aprendizagem, à familiarização com as técnicas básicas da análise quantitativa e à compreensão dos fundamentos teóricos em que se baseiam essas técnicas. Para o aprendizado das técnicas será proposta uma aula de campo virtual para melhor apreensão dos conceitos e das técnicas operacionais.

A aula de campo virtual proposta é uma coleta de amostra de água e efluentes proveniente de recurso hídrico e indústria próxima ao *campus* Campo Mourão da UTFPR, orientando os alunos a realizar medidas “*in situ*” e medidas posteriores no laboratório, tais como as listadas na tabela a seguir:

Determinação a serem realizadas com as amostras de água na aula de campo		
Determinação	Método	Resultado
pH	Potenciométrico	-
Temperatura		°C
Condutividade	Condutimétrico	$\mu\text{S cm}^{-1}$
Alcalinidade	Volumetria de neutralização	$\text{mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$
Cloretos	Volumetria de precipitação	$\text{mg Cl L}^{-1}$
Dureza total	Volumetria de complexação	$\text{mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$
Demanda química de oxigênio	Volumetria de redox	$\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$
Oxigênio dissolvido	Volumetria de redox	$\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$

As determinações seguem os métodos descritos no “Standard Methods for The Examination of Water and Wastewater”. Os resultados finais podem



**A Resolução CONAMA n.  
357, DE 17 DE MARÇO  
DE 2005 (DOU**

**18.03.2005):** Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências.

Disponível em:

[http://4ccr.pgr.mpf.gov.br/institucional/grupos-de-trabalho/residuos/docs\\_resid\\_solidos/resol\\_conama\\_359\\_2005.pdf](http://4ccr.pgr.mpf.gov.br/institucional/grupos-de-trabalho/residuos/docs_resid_solidos/resol_conama_359_2005.pdf)

ser comparados com a Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA)\* de 2005, com a discussão pertinente relacionada com a legislação.

## **Métodos analíticos quantitativos**

Calculamos os resultados de uma análise quantitativa típica alicerçados em duas medidas. Uma delas é a massa ou o volume da amostra que está sendo analisada. A outra é a medida de alguma grandeza que é proporcional à quantidade do analito presente na amostra, como intensidade de cor ou carga elétrica. Os **métodos gravimétricos** determinam a massa do analito ou de algum composto, quimicamente com ele relacionado. Em um **método volumétrico**, mede-se o volume da solução com reagente em quantidade suficiente para reagir com todo analito presente. Os **métodos eletroanalíticos** envolvem a medida de alguma propriedade elétrica, como o potencial, a corrente, a resistência e a quantidade de carga elétrica. Os **métodos espectroscópicos** se baseiam na medida da interação entre a radiação eletromagnética e os átomos ou as moléculas do analito, ou ainda a produção de radiação pelo analito.

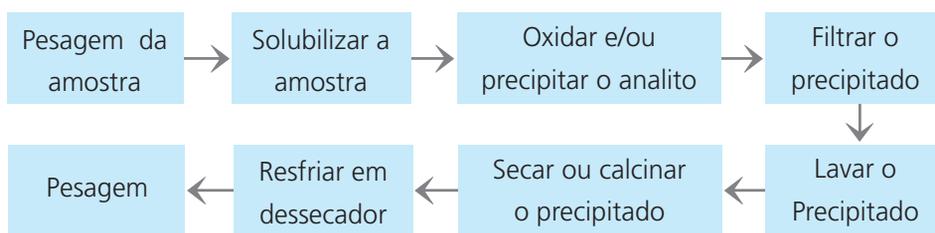
## **4.1 Análise gravimétrica**

A análise gravimétrica está baseada na medida indireta da massa de um ou mais constituinte de uma amostra. Por medida indireta, deve-se entender converter determinada espécie química em uma forma separável do meio em que esta se encontra, para então ser recolhida e, através de cálculos estequiométricos, determinar a quantidade real de determinado elemento ou composto químico, constituinte da amostra inicial.

A separação do constituinte pode ser efetuada por meios diversos: precipitação química, eletrodeposição, volatilização ou extração.

- I. Análise gravimétrica por **precipitação**: Na gravimetria por precipitação química, o constituinte a determinar é isolado mediante adição de um reagente capaz de ocasionar a formação de uma substância pouco solúvel. Exemplo: **determinação gravimétrica de níquel por precipitação com dimetilglioxima**.
- II. Gravimetria por volatilização: o analito é isolado dos outros constituintes da amostra pela conversão a um gás de composição química conhecida. Ex. determinação de água em sólidos-método indireto.

## Principais etapas da análise gravimétrica por precipitação



### Natureza física dos precipitados

A gravimetria por precipitação se baseia na estequiometria conhecida entre a massa do analito e a massa do precipitado. Assim o tamanho das partículas do precipitado não deve ser muito pequeno e o precipitado não deve conter impurezas.

- As partículas dos precipitados não devem ser muito pequenas para não entupirem ou passem através do filtro;
- Partículas pequenas podem formar uma suspensão coloidal de partículas com diâmetros na faixa de 1 a 500 nm, que podem passar pela maioria dos filtros.

#### a) Características de um bom precipitado

- Ter baixa solubilidade
- Ser fácil de recuperar por filtração
- Não ser reativo com o ar, ou água
- Ser algo em que nosso analito seja apenas uma pequena porção do precipitado.

#### b) Crescimento da partícula

A formação de um precipitado envolve processos físicos e químicos. Os processos físicos envolvem a nucleação e o crescimento de cristais.

Na nucleação, alguns íons, átomos ou moléculas se juntam para formar um sólido estável. A precipitação posterior, então, envolve uma competição entre a nucleação adicional e o crescimento dos núcleos existentes.

- Alguns íons ou moléculas se juntam aleatoriamente, formando pequenos agregados (nucleação homogênea).

- Estes núcleos também podem ser formados sobre a superfície de um sólido contaminante suspenso, como partículas de sujeira (nucleação heterogênea).

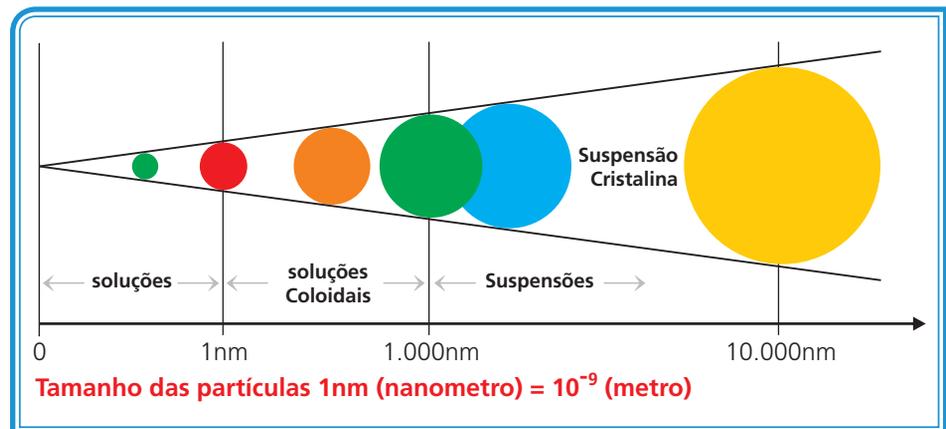
Os núcleos são instáveis e crescem até atingir o tamanho de partículas coloidais.

- A precipitação adicional envolve uma competição entre a nucleação adicional e o crescimento dos núcleos existentes:
  - Se a nucleação predomina, o resultado é um precipitado com um grande número de pequenas partículas;
  - Se o crescimento predomina, um número pequeno de partículas grandes é produzido.



#### Lembre-se:

- Suspensões coloidais (tamanho das partículas  $0,1 \mu\text{m} = 100\text{nm}$  a  $1 \text{ nm}$ )
- Suspensão cristalina (maiores que  $0,1 \text{ mm}$ )
- Papel-filtro comum retém partículas de diâmetro de até  $10 \mu\text{m}$  ou  $10.000\text{nm}$



- $1 \mu\text{m} = 1 \times 10^{-6} \text{ m (metro)}$  portanto  $1000 \text{ nm} = 1 \text{ micrometro } (\mu\text{m})$
- $1 \text{ (milimetro) mm} = 10^{-3} \text{ m (metro)}$

#### c) Precipitados coloidais

As partículas coloidais são tão pequenas que não podem ser retidas por filtros comuns. Além disso, o movimento browniano previne sua decantação em virtude da ação gravitacional. Mas é possível coagular as partículas individuais

dos colóides para gerar uma massa amorfa filtrável que irá se decantar. A coagulação pode ser obtida por aquecimento, agitação e pela adição de eletrólito ao meio.

A estabilidade das suspensões coloidais: As suspensões coloidais são estáveis porque todas as partículas de um colóide são, positiva ou negativamente, carregadas. Esta carga é resultante dos cátions ou ânions que estão ligados à superfície das partículas (Figura 13).

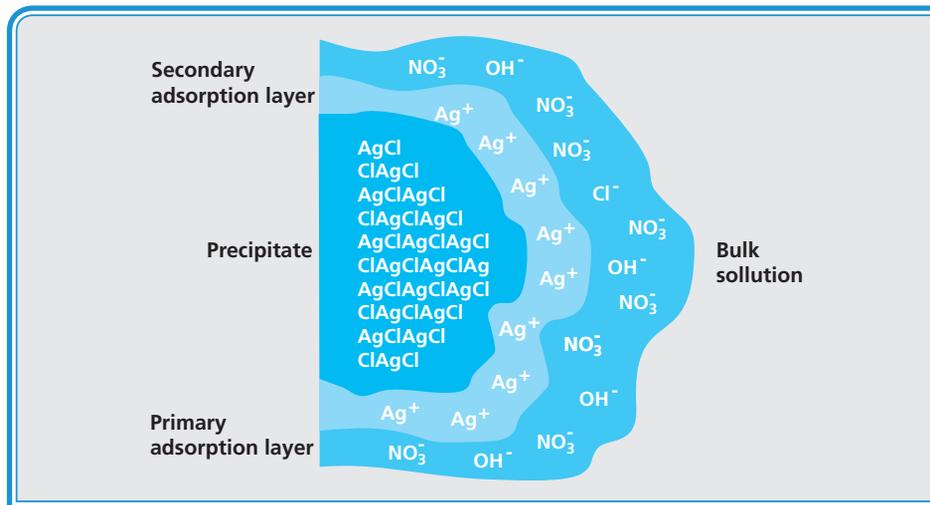


Figura 13: Partícula coloidal em uma suspensão de cloreto de prata presente em uma solução que contém um excesso de nitrato de prata

#### d) peptização de colóides

A peptização é o processo pelo qual um colóide coagulado é revertido a seu estado disperso original. Quando um colóide coagulado é lavado, parte do eletrólito responsável pela sua coagulação é lixiviada, a partir do líquido interno que se encontra em contato com as partículas sólidas. As forças de repulsão responsáveis pelo estado original do colóide são restabelecidas, e as partículas se desprendem umas das outras a partir da massa coagulada.

- A lavagem é necessária para minimizar a contaminação, mas há o risco de perda do precipitado em decorrência da peptização.
- Este problema é resolvido pela lavagem do precipitado com um eletrólito quando o precipitado é seco ou calcinado.

Ex.  $\text{AgCl} \rightarrow$ emprega-se o  $\text{HNO}_3$

#### e) digestão de precipitados

A digestão é processo no qual um precipitado é aquecido por uma hora ou mais na solução em que foi formado (a solução-mãe). Para os precipitados coloidais, as moléculas de água fracamente ligadas ao precipitado se desligam do precipitado. Como resultado, obtém-se uma massa mais densa que é mais fácil de filtrar.

Os precipitados coloidais adsorvem impurezas facilmente, devido à grande área superficial, sendo necessário reprecipitá-los antes de efetuar a filtração.

#### f) contaminação dos precipitados

Os precipitados podem arrastar da solução outros constituintes solúveis que nem sempre são removidos pela simples lavagem do precipitado, dando origem a uma contaminação.

Em análise gravimétrica, estas contaminações são a maior fonte de erros.

A coprecipitação é um processo no qual substâncias solúveis estranhas são removidas da solução por um precipitado, durante sua formação.

A co-precipitação pode acontecer de duas maneiras:

- 1) Por formação de solução sólida (inclusão ou oclusão): as impurezas se encontram absorvidas, dentro do cristal.
- 2) Por adsorção superficial: as impurezas encontram adsorvidas à superfície do cristal.

#### g) Informações adicionais sobre filtragem:- Papéis de filtro

Utilizados em procedimentos básicos e em análises técnicas, de separação de corpos insolúveis/pouco solúveis de meios líquidos diversos, são divididos, de acordo com sua porosidade, em qualitativos e quantitativos. Têm alcance de retenção de  $0,1 \mu\text{m}$  a  $1 \mu\text{m}$  ( $1 \mu\text{m} = 10^{-3}\text{mm}$ ).

- Papéis de filtro **qualitativos**:
- Papéis de filtro **quantitativos**:

Os papéis-filtro para fins quantitativos diferem dos qualitativos, principalmente por serem quase livres de cinzas (na calcinação), visto que, durante a preparação, são lavados com ácido clorídrico e fluorídrico, que dissolvem as substâncias mine-

rais da pasta de celulose. O teor de cinza de um papel-filtro qualitativo de 11 cm de diâmetro é menor que 0,0001 g. Eles existem no mercado na forma de discos com várias porosidades e com  $\mu$  = 5,5; 7,0; 9,0; 11,0; 12,5; 15,0 e 18,5. Os filtros de uma empresa são especificados pelo número 589 e têm várias texturas:

- a) nº 589 - faixa preta (mole) - textura aberta e mole que filtra rapidamente. Usos: precipitados grossos e soluções gelatinosas.
- b) 589 - faixa branca (médio) - Usos: precipitados médios tipo  $\text{BaSO}_4$  e similares.
- c) 589 - faixa azul (denso) - Usos: precipitados finos como o do  $\text{BaSO}_4$  formado a frio. d) 589 - faixa vermelha (extradenso) - Usos: para material que tende a passar para a solução ou suspensões coloidais.
- e) 589 - faixa verde (extraespesso) - Usos: no caso anterior, quando se exige dupla folha da faixa vermelha. f) 589 - 14 (fino) - Usos: filtração de hidróxidos do tipo hidróxido de alumínio e ferro.

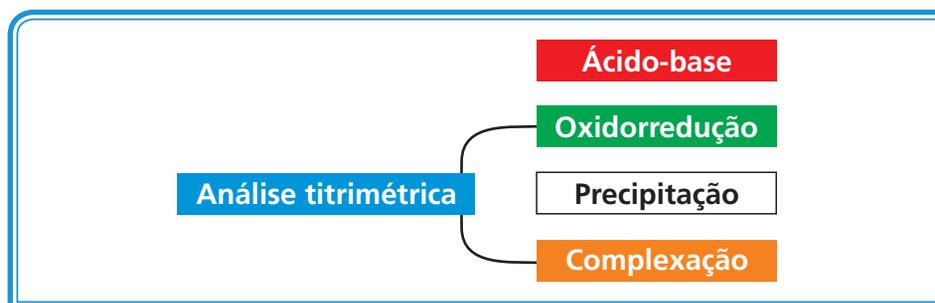
## 4.2. Análise titrimétrica ou titrimetria ou volumetria

A análise titrimétrica está baseada na operação de titulação de uma solução por outra, cujas características devem ser perfeitamente conhecidas.

Apesar de serem técnicas relativamente antigas, elas representam ainda economia e confiabilidade nos laboratórios mais modestos, podendo perfeitamente ser utilizadas na identificação da grande maioria de agentes químicos em diversas situações.

Será necessária na titrimetria, a [padronização das soluções](#) envolvidas, pois estaremos tratando com concentração a mais exata possível.

A titrimetria está didaticamente dividida em quatro ramos, classificados de acordo com a reação química principal envolvida na determinação.



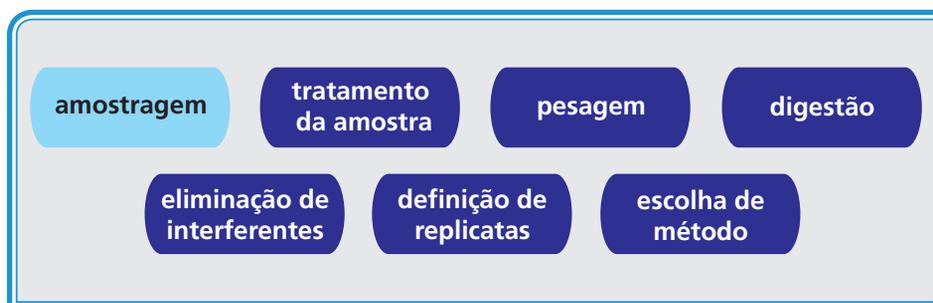
**Titrimetria ácido-base:** O pH (potencial hidrogênio (H)) representa a quantidade de íons de hidrogênio (H<sup>+</sup>) presentes em uma solução. É um importante condicionador de reações químicas, sendo de extrema importância sua precisa determinação e controle.

**Titrimetria de oxidorredução:** Este método envolve o uso de agentes oxidantes para a titulação de agentes redutores, e vice-versa. Tem como restrição básica a necessidade de grande diferença entre os potenciais de oxidação e redução, de modo a obter mais nítidos resultados, sendo estes detectados por meio de indicadores químicos ou de vários métodos eletrométricos (indicadores físicos).

**Titrimetria de precipitação:** O agente titulante forma um produto insolúvel com o analito. Apesar de ser efetuada com técnicas semelhantes às da gravimetria, não está limitada pela necessidade de uma massa final mensurável, podendo lançar mão de outros parâmetros para a quantificação de resultados.

**Titrimetria de complexação:** Objetiva a formação de um complexo (solúvel em água) com o analito, um íon metálico. Este reagente muitas vezes é um agente quelante, podendo as reações envolvidas ser controladas pelo pH.

### 4.3 Passos de uma análise quantitativa típica



De forma geral, esses são os passos mais importantes de uma análise química quantitativa típica. A modificação deste esquema dependerá do tipo de amostra que será analisada. Amostras líquidas normalmente não apresentam problemas, algumas etapas do esquema poderão ser excluídas. Se a concentração do analito na amostra pesada for inferior ao limite de detecção do método escolhido, será necessário acrescentar uma etapa de pré-concentração (extração por solvente, resina de troca iônica, etc.)

## Amostragem

Deverá ser realizada por pessoa experiente e com a certeza de que a amostra utilizada é verdadeiramente representativa de um todo. Como existe uma série infindável de amostras, o analista deve estar a par dos processos normais de amostragem-padrão empregados para os diferentes tipos de material.

## Tratamento

Nesta etapa, a amostra deverá ser tratada de tal modo que, no final dos processos, se obtenha uma amostra homogênea. No caso de amostras líquidas, esta etapa poderá ser desconsiderada, caso a amostra não apresente resíduos sólidos. Caso contrário se faz necessária a filtração da amostra ou outro recurso qualquer para a eliminação destes resíduos. No caso de amostras sólidas, faz-se necessária a secagem, a redução do tamanho de partículas (utilização de moinhos e peneiras) e a homogeneização.

## Pesagem

Amostras sólidas serão pesadas depois de secas e homogeneizadas (massa variada-intervalo mais comum 0,25-1g). O volume de amostras líquidas deverá ser medido com equipamentos de medição calibrados.

## Digestão

Etapa em que a amostra deverá ser colocada na forma de solução, isenta de qualquer tipo de resíduo. Dependendo do tipo de amostra essa digestão será efetuada com ácidos fortes, como ácido sulfúrico, fluorídrico, nítrico e clorídrico. Esses serão usados para a mineralização de amostras de solo, sedimentos, rochas, etc... Amostras com material orgânico serão tratadas com ácido perclórico. Existe grande número de digestões que podem ser empregadas, associando-se os ataques ácidos com recursos auxiliares como o aumento de pressão (digestão em bombas) ou de aumento de temperatura (placa de aquecimento). Esses procedimentos são recomendados para amostras de difícil digestão. Além da digestão úmida, poderá empregar-se a digestão seca: a escolha dependerá do tipo de amostra analisada.

## Interferentes

Propriedades químicas e físicas de importância em análises químicas são representativas de um grupo de elementos ou compostos. Por este motivo, é comum que mais de um elemento apresente reações semelhantes quando se efetua uma análise química usando reagentes não específicos. Espécies que afetam a medida final que não seja o analito são chamadas de interferentes e

deverão ser eliminadas da solução-amostra. Os métodos de separação, recorrendo a agentes complexantes e outros, são usados para este fim.

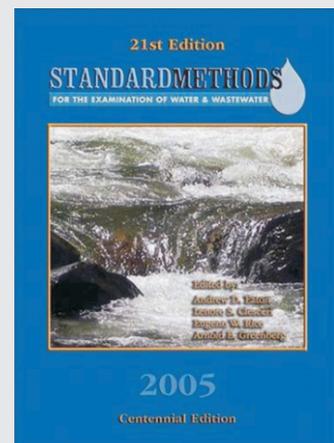
### ● **Replicatas**

Neste passo da análise, a amostra deverá estar em forma de solução, e esta solução será chamada solução-amostra. Com base nessa solução, deveremos definir a quantidade de análises que faremos de uma mesma amostra e, se necessário, prepararemos as soluções intermediárias (diluídas). O mínimo de três determinações (triplicata) é recomendado para obter resultados estatísticos representativos.

### ● **Métodos**

Por uma questão didática, a escolha do método foi colocado por último para que pudéssemos apresentar alguns dos **mais comuns métodos de determinação** disponíveis na análise química quantitativa. Na verdade este seria o primeiro passo de nossa marcha analítica. Vale ressaltar que o analista deverá escolher o tipo de método que irá empregar visando tipo de elemento a ser determinado (alguns métodos se destinam a alguns elementos), tipo de amostra, custo, limite de detecção do método e outros parâmetros a serem considerados. O laboratório deverá estar preparado para efetuar estas análises prontamente, pois algumas amostras não podem ser conservadas por longo período. Os aparelhos deverão estar calibrados, os reagentes necessários deverão estar disponíveis (sintetizados, se for o caso), as soluções-padrão e curvas analíticas deverão ser revistas, caso o intervalo de tempo entre as medidas seja muito longo, e outras providências que o analista deve tomar antes que a amostra chegue às suas mãos para ser analisada.

Desde 1905, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (Métodos normatizados de análise de água e esgoto) tem representado "a melhor prática corrente de analistas americanos de água." Esta referência global abrange todos os aspectos da água e técnicas de análise de águas residuais. Standard Methods é uma publicação conjunta da American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA) e da Water Environment Federation (WEF).



### 4.3.1 Amostragem

A amostragem é o conjunto de operações com as quais se obtém, do material, em estudo, uma porção de tamanho adequado para realizar a análise no laboratório e que represente todo o conjunto da amostra.

A coleta de amostra para posterior análise é um ponto que deve ser considerado, já que algumas variáveis interferem neste ponto e afetam posteriormente a obtenção de resultados verdadeiramente confiáveis e representativos.



De nada serve dispor da melhor tecnologia ou do melhor corpo técnico em um laboratório, que necessitam importante investimento econômico, se a coleta não é feita de tal forma que a amostra seja:

- representativa.
- homogênea.
- permaneça inalterada no tempo.

Na **amostragem** ou **coleta**, deve-se considerar que não existe lote homogêneo, portanto apenas lotes heterogêneos.

Sendo lotes heterogêneos, faz-se necessário retirar uma amostra *significativa* (no sentido de significância). Como esta é praticamente impossível, procura-se retirar uma amostra *representativa*.

**AMOSTRAGEM:** é o processo de coleta de uma amostra representativa de um lote heterogêneo, ou seja, que represente a totalidade do material de interesse para que seja realizada a análise.



Mesmo para a melhor amostra representativa, haverá sempre a necessidade de algum grau de preparação da amostra, quer para retirar interferentes, quer para dar forma disponível para a análise, etc

#### Importância fundamental

A amostragem e o seu posterior tratamento constituem operações de fundamental importância no método analítico, pois os resultados da análise somente terão significado quando a porção do material tomada para análise for representativa do sistema e convenientemente tratada. Desse modo, o tratamento

prévio da amostra deve garantir que suas características naturais sejam preservadas. Os erros cometidos durante a amostragem não poderão ser retificados ou compensados, por mais cuidadosas que venham a ser as futuras análises.

Quando a amostra é homogênea, a exemplo de um líquido, o processo de amostragem é simples, em que qualquer fração reflete a composição média do conjunto. Caso o material seja heterogêneo, isto é, uma mistura sólida, haverá necessidade de combinar várias porções a fim de se poder garantir que a amostra representativa seja selecionada para análise.

Levando tudo isto em consideração, podem ser estabelecidos diferentes tipos de amostras:

#### **a)** Amostras simples

São amostras tomadas em determinado ponto (local) e em determinada hora, e representam a composição da água unicamente nesse ponto e nesse momento. Esta amostragem se pode fazer em águas de composição constante no tempo, como resíduos industriais, águas superficiais.

#### **b)** Amostras compostas

As amostras compostas podem ser tomadas em função do tempo, ou em função da vazão.

**Amostras em função do tempo:** Mistura de amostras simples tomadas no mesmo ponto em diferentes tempos. Com este tipo de amostragem, se conhecem valores médios de concentração. Essa amostragem pode ser empregada para efluentes de vazão constante, por exemplo para calcular o grau de eficiência de uma estação de tratamento. *Volume mínimo aconselhado:* 200 a 300 ml.

**Amostras em função da vazão:** Mistura de amostras simples tomadas de tal forma que o volume de amostra recolhido seja proporcional à vazão. Pode-se empregar este tipo de amostragem quando a concentração de contaminante é o objetivo da análise. *Volume mínimo aconselhado:* 50 ml.

#### **c)** Amostras integradas

Em alguns casos, o melhor resultado é obtido quando se tomam várias amostras simples, simultaneamente, de pontos diferentes. Este tipo de amostra-

gem é feita quando, por exemplo, se quer analisar um rio em diferentes pontos.

A amostragem pode também ser classificada como manual e automática.

#### **a)** Amostragem manual

Deve ser adotada quando se quer uma amostra pontual (discreta). Quando se pretendem amostras com intervalos curtos (e. g., horária, de duas em duas horas), a amostragem manual é pouco interessante. Tecnicamente, este tipo de amostragem pode ser executado das seguintes formas:

- Um balde com corda que se mergulha, transferindo depois o conteúdo para os recipientes ou introdução direta dos recipientes na água. Neste último caso, o bocal é voltado para a corrente e mergulhado até um terço da massa líquida, ou num mínimo de 30 cm abaixo da superfície. Os recipientes devem ser preenchidos completamente.
- Amostradores especiais para determinação de gases dissolvidos.
- Frascos de mergulho: usam-se para análises microbiológicas porque permitem abrir e rolar o frasco debaixo da água, evitando o contacto com o ar.

#### **b)** Amostragem automática

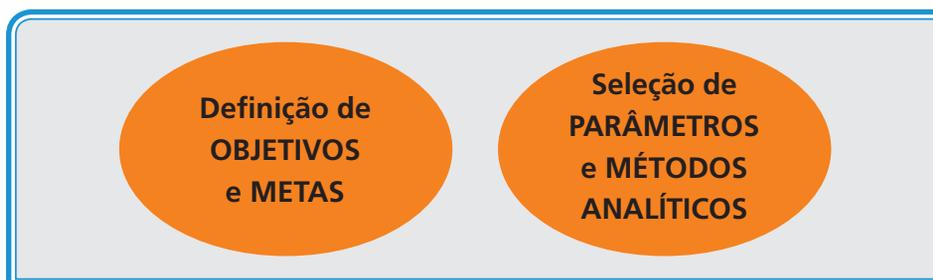
Os amostradores automáticos são fundamentais quando a amostragem é muito frequente e/ou quando a composição da água é muito variável. Propiciam menos erros, têm menores custos, e são mais regulares. Há amostradores automáticos programáveis para recolher amostras (discretas ou contínuas), em recipientes individuais ou misturados. Os sistemas de controle podem comandar a recolha de amostras quando ocorre determinado acontecimento, como atingir um volume escoado ou verificar um registro mínimo ou máximo dum parâmetro (temperatura, pH, oxigénio dissolvido, etc.).

Funcionam a eletricidade, e alguns já incluem processos de refrigeração das amostras

### **Programa de amostragem (coleta)**

Quando se define um programa de amostragem, devemos levar em conta muitos fatores antes de pô-lo em funcionamento.

Temos que ter claramente definido qual o **objetivo** do estudo a ser realizado com as amostras obtidas, já que o programa para realizar um estudo de, por exemplo, o controle de rendimento de uma planta, a identificação de um resíduo industrial, precisam de programas diferentes. Assim mesmo, é importante levar em consideração a capacidade real do laboratório, e os meios técnicos e humanos de que se dispõe.



Uma coleta de amostras não deve ser encarada com o simples ato de se mergulhar uma garrafa na água para retirar determinado volume desta. Torna-se necessário uma “caracterização” das condições do local da coleta. Sendo assim, ao coletar a amostra, a pessoa deve ter o cuidado de anotar qualquer ocorrência de relevância, tal como: cor, odor, presença de algas, óleos, corantes, material sobrenadante, peixes ou outros animais aquáticos mortos, etc.

A técnica a ser adotada para a coleta de amostras depende da matriz a ser amostrada - água superficial, subterrânea, encanada, residuária, sedimento de fundo, biota aquática, solo, etc. -, do tipo de amostragem - amostra simples ou composta e, também, da natureza do exame a ser efetuado análises - físico-químicas ou microbiológicas.

Uma série de cuidados devem ser tomados antes da coleta da amostra:

- Antes de encher o recipiente, rinsá-lo duas ou três vezes com a água que vai ser analisada, com o objetivo de limpar o recipiente, de homogeneizá-lo.
- Dependendo do tipo de análise a ser realizada, **o recipiente** deverá estar **completamente cheio** - análise de compostos orgânicos - ou deve-se deixar um pequeno espaço livre para aeração e mistura - análise microbiológica.
- Dependendo do parâmetro a ser analisado, conseguem-se valores mais representativos utilizando **programas** de amostragem diferentes. Por exemplo, pode ser mais representativo coletar

- amostras periodicamente no mesmo ponto, ou, caso contrário, coletar amostras simultâneas em distintos pontos do processo.
- As amostras não devem incluir folhas, partículas grandes, detritos ou outro tipo de material acidental, salvo quando se tratar de amostra de sedimento;
  - Para minimizar a contaminação da amostra, convém recolhê-la com a boca do frasco de coleta contra a corrente;
  - Coletar volume suficiente de amostra para possível necessidade de se repetir alguma análise no laboratório;
  - Fazer todas as determinações de campo em alíquotas de amostra separadas das que serão enviadas ao laboratório;
  - Empregar os frascos e as preservações adequadas a cada análise no ato da coleta;
  - As amostras que exigem refrigeração devem ser acondicionadas em caixas de isopor com gelo;
  - Eticar e identificar bem o frasco com a amostra;
  - Respeitar o “prazo de validade” para cada análise em questão. O tempo demandado entre a coleta e a execução das análises laboratoriais é de extrema importância para a validade do resultado, isso devido à impossibilidade de preservar completamente a amostra. As alterações químicas que podem ocorrer na estrutura dos constituintes acontecem em função das condições físico químicas da amostra; assim, metais podem precipitar-se como hidróxidos, ou formar complexos com outros constituintes. Cátions e ânions podem mudar o estado de oxidação, outros compostos podem dissolver-se ou volatilizar-se com o tempo. Alterações em níveis biológicos também são notadas, sobretudo na medida indireta da matéria orgânica ou dos nutrientes fósforo e nitrogênio

## COLETA



-Quanto coletar?	100g ; 1 litro ; 1 .bag.
-Onde e como coletar?	De lado; na bomba; a 60 cm com trado, c/caneca, sob vácuo
-Química do material?	Há reação com o recipiente
-Quantidade suficiente?	Para a duplicata; p/o LQ
-Higiene e Segurança?	Quais os riscos na coleta e análise
-Quando coletar?	Estações do ano

A **análise** deve ser feita da maneira mais **imediata** possível depois da amostragem, uma vez que existem parâmetros que devem ser analisados dentro de poucas horas depois da amostragem, conservando as amostras de maneira adequada, como logo veremos.

A **identificação** completa de cada **recipiente** é necessária, com todos os dados possíveis e condições no momento da coleta, permitindo a identificação imediata desta, e a disponibilidade de dados complementares para o analista, como lugar, data, hora, temperatura da água, nível, vazão, condições meteorológicas, etc.

- Quando a temperatura ambiente é elevada, faz-se necessário esfriar as amostras depois da coleta, para que se conservem intactos os valores dos parâmetros a analisar.
- Se uma amostra é tomada de uma torneira ou de uma tubulação, devemos primeiramente deixar correr o fluido durante um tempo, para assegurar a representatividade dela.
- Se são coletadas amostras de água de um rio ou um lago, os valores analíticos podem variar em função da profundidade, ou da vazão
- O laboratório deve analisar somente amostras representativas.
- O material do recipiente de coleta a ser utilizado é geralmente polietileno. Para realizar as análises de alguns parâmetros, ou para algumas amostras (orgânicas), devem-se usar recipientes de vidro.

### **Técnicas de conservação/preservação de amostras**

Na prática, é impossível a preservação inequívoca e completa, objetivando evitar alterações das características das amostras, entre o momento da coleta e o momento da análise. As reações químicas e/ou bioquímicas (oxidação-redução, precipitação, nitrificação) ocorrem durante todo o procedimento. Ao mesmo tempo, pode ocorrer adsorção, dissolução de componentes do recipiente, insolubilização por variação da temperatura, sedimentação e outros fenômenos físicos.

O conteúdo orgânico (carbono expresso como DQO, DBO<sub>5</sub>, COT) e de outros

nutrientes (nitrogênio e fósforo) pode ser alterado pela atividade microbiológica.

Os métodos de preservação mais usados são descritos nos próximos parágrafos. Depois de preservada, a amostra continua a ter um prazo de validade que deve ser respeitado (Tabela 8). Ausência de luz (saco escuro) impede a atividade dos organismos fotossintéticos.

#### **a)** Congelação e refrigeração

A congelação a 20 °C deve ser feita até 6 h após a colheita. Com este método se impede praticamente toda a atividade química e biológica. Por outro lado, o forte arrefecimento tem o inconveniente de favorecer a formação de precipitados.

Devem-se usar frascos (garrafas) de plástico e não encher completamente. A refrigeração a 4 °C apenas retarda todos os fenômenos. Por isso, a análise deve ser efetuada de preferência dentro das 6 h ou, o mais tardar, 24 h após a colheita. Sendo feita mais tarde, ter-se-á de aceitar que a contagem de bactérias será mais baixa do que a que existe na água original.

#### **b)** Preservação química

A alteração do pH para valores muito ácidos preserva os cátions instáveis, impedindo sua precipitação/floculação ou adsorção na superfície do recipiente. Simultaneamente, pH muito ácido ou muito alcalino impede a atividade biológica. O uso de biocidas (e. g., HgCl<sub>2</sub>), mais ou menos dirigidos a certo tipo de organismos (e. g., antibióticos e fungicidas), também impede o crescimento desses organismos.

A acidificação até pH ≤ 2 faz-se, usualmente, com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl ou HNO<sub>3</sub> concentrados.

A alcalinização até pH ≥ 10 pode provocar a precipitação de hidróxidos metálicos, bem como a floculação de outros constituintes, mas facilita a fixação de componentes voláteis como o HCN e o H<sub>2</sub>S.

A composição de amostras não deve exceder 24 h, a menos que haja procedimentos de preservação, sendo o intervalo tanto menor quanto maior for a variabilidade.

AMOSTRAGEM - PRESERVAÇÃO		
PRESERVAÇÃO	atmosfera inerte	Evitar oxidação NO <sub>2</sub> NO <sub>3</sub>
	pressão de equilíbrio	Evitar mudança da estrutura química N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> NO <sub>2</sub>
EVITAR A EVOLUÇÃO	caráter do meio	Alterar o pH para evitar evolução microbológica
	reacional	Dar estabilidade: NH <sub>3</sub> (g) + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (aq)
	refrigeração	Reduzir cinética

Em função do parâmetro a analisar, a conservação das amostras é diferenciada tal como mostra a tabela a seguir: Conforme "Standard Methods" Legenda: P - Plástico V- Vidro. A Tabela 9 apresenta o tipo de frasco, volume mínimo de amostra, preservação da amostra, prazo para análise e acondicionamento para transporte na coleta de amostras de efluentes líquidos.

**Tabela 9: Quadro geral dos requisitos para condicionamento, preservação e validade de amostras ambientais líquidas, segundo o Standard Methods**

Parâmetro	Tipo de frasco	Vol. mínimo de amostra	Prazo para ensaio	Preservação da amostra	Acondicionamento para o transporte
Alumínio*	Polipropileno ou vidro	500 mL	180 dias	5 mL de HNO <sub>3</sub> conc/L	Não aplicável
Bário*	Polipropileno ou vidro	500 mL	180 dias	5 mL de HNO <sub>3</sub> conc/L	Não aplicável
Cádmio*	Polipropileno ou vidro	500 mL	180 dias	5 mL de HNO <sub>3</sub> conc/L	Não aplicável
Cálcio*	Polipropileno ou vidro	500 mL	180 dias	5 mL de HNO <sub>3</sub> conc/L	Não aplicável
Chumbo*	Polipropileno ou vidro	500 mL	180 dias	5 mL de HNO <sub>3</sub> conc/L	Não aplicável
Cianeto	Polipropileno	1000 mL	48 horas**	2mL NaOH 6N/L	caixa térmica com gelo
Cobalto*	Polipropileno ou vidro	500 mL	180 dias	5 mL de HNO <sub>3</sub> conc/L	Não aplicável
Cobre*	Polipropileno ou vidro	500 mL	180 dias	5 mL de HNO <sub>3</sub> conc/L	Não aplicável
Cromo*	Polipropileno ou vidro	500 mL	180 dias	5 mL de HNO <sub>3</sub> conc/L	Não aplicável
Cromo hexavalente	Polipropileno ou vidro	300 mL	48 horas**	Não aplicável	caixa térmica com gelo
DBO 5 dias	Polipropileno ou vidro	2000 mL	48 horas**	Não aplicável	caixa térmica com gelo
DQO	Polipropileno ou vidro	100 mL	48 horas**	1 mL de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> conc/L	caixa térmica com gelo
Fenóis	Polipropileno ou vidro	1000 mL	48 horas**	1mL de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> conc/L	caixa térmica com gelo

Ferro*	Polipropileno ou vidro	500 mL	5 mL de HNO <sub>3</sub> conc/L	180 dias	Não aplicável
Ferro solúvel*	Polipropileno ou vidro	200 mL	Após processo de filtração, adicionar 5mL de HNO <sub>3</sub> conc/L	180 dias	Não aplicável
Fluoreto	polipropileno	100 mL	Não aplicável	28 dias	caixa térmica com gelo
Fósforo	Polipropileno ou vidro	100 mL	Não aplicável	28 dias	caixa térmica com gelo
Magnésio*	Polipropileno ou vidro	500 mL	5 mL de HNO <sub>3</sub> conc/L	180 dias	Não aplicável
Manganês*	Polipropileno ou vidro	500 mL	5 mL de HNO <sub>3</sub> conc/L	180 dias	Não aplicável
Mercúrio *	Polipropileno ou vidro	500 mL	5 mL de HNO <sub>3</sub> conc/L	13 dias	Não aplicável
Níquel*	Polipropileno ou vidro	500 mL	5 mL de HNO <sub>3</sub> conc/L	180 dias	Não aplicável
Nitrato	Polipropileno ou vidro	500 mL	Não aplicável	48 horas	caixa térmica com gelo
Nitrito	Polipropileno ou vidro	100 mL	Não aplicável	48 horas**	caixa térmica com gelo
Nitrogênio orgânico e amopiacal	Polipropileno ou vidro	500 mL	1 mL de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> conc/L	48 horas**	caixa térmica com gelo
Nitrogênio Kjeldahl	Polipropileno ou vidro	500 mL	1 mL de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> conc/L	7 dias	caixa térmica com gelo
Óleos e graxas	Polipropileno ou vidro	1000 mL	1 mL de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> conc/L	7 dias	caixa térmica com gelo
pH	Polipropileno ou vidro	100 mL	Não aplicável	48 horas**	Não aplicável
Potássio*	Polipropileno ou vidro	500 mL	5 mL de HNO <sub>3</sub> conc/L	180 dias	Não aplicável
Prata*	Polipropileno ou vidro	500 mL	5 mL de HNO <sub>3</sub> conc/L	180 dias	Não aplicável
Sódio*	Polipropileno ou vidro	500 mL	5 mL de HNO <sub>3</sub> conc/L	180 dias	Não aplicável
Sólidos	Polipropileno ou vidro	1200 mL	Não aplicável	07 dias	caixa térmica com gelo
Sulfeto	Polipropileno ou vidro	300 mL	2 mL de Acetato e de zinco 2N /L.	07 dias	caixa térmica com gelo
Surfactantes	Polipropileno ou vidro	500 mL	Não aplicável	48 horas**	caixa térmica com gelo
Toxicidade Brachydanio rerio	Polipropileno ou vidro	5000 mL	Não aplicável	3 dias em geladeira ou 60 dias em freezer	caixa térmica com gelo
Toxicidade Daphnia magna	Polipropileno ou vidro	250 mL	Não aplicável	3 dias em geladeira ou 60 dias em freezer	caixa térmica com gelo
Toxicidade Scenedesmus subspicatus	vidro âmbar	250 mL	Não aplicável	3 dias em geladeira ou 60 dias em freezer	caixa térmica com gelo
Toxicidade Vibrio fisheri	vidro âmbar	50 mL	Não aplicável	3 dias em geladeira ou 60 dias em freezer	caixa térmica com gelo

Toxicidade <i>Vibrio fischeri</i>	vidro âmbar	50 mL	Não aplicável	3 dias em geladeira ou 60 dias em freezer	caixa térmica com gelo
Zinco*	Polipropileno ou vidro	500 mL	5 mL de HNO <sub>3</sub> conc/L	180 dias	Não aplicável
Voláteis BTEX,THM	Vidro transparente com tampa rosqueável septo de teflon	40 mL	–	14 dias	caixa térmica com gelo
Pesticidas	Frasco de vidro âmbar	1000mL	2 mL HCl 6N	14 dias	caixa térmica com gelo

\* Para um metal ou todos, o volume é o mesmo.      \*\* Preferencialmente, ser determinado em 24 horas.

Após a coleta e acondicionamento/preservação, as amostras devem ser identificadas. O principal objetivo da identificação das amostras é criar uma conexão entre a amostra recolhida e sua origem, indicando ao laboratório as condições em que a amostragem foi realizada e as análises a serem efetuadas. A identificação é efetuada de duas formas: por meio de uma etiqueta e uma ficha de coleta. A primeira identificará cada frasco de amostragem com um número de identificação próprio e algumas informações básicas, como o cliente, data de amostragem, etc.

Essas informações serão complementadas na ficha de coleta de amostras, em que, outras, constarão: número da amostra, nome do cliente, nome da pessoa responsável pela coleta, data de coleta, local de coleta, descrição da amostra, condições de amostragem (temperatura, ocorrências de chuva), tipo de amostra (simples ou composta), análises laboratoriais a ser efetuadas, método de preservação utilizado, outras observações importantes.

### Recipientes e interferências

Há indicações para recipientes de plástico ou de vidro, conforme o parâmetro a analisar. Na dúvida, faz-se amostragem com os dois tipos de recipientes. Para as análises microbiológicas, é obrigatório usar vidro escuro esterilizado.

Deve-se ter sempre em atenção que o material do recipiente não deve afetar a composição da amostra, pelo que devem ser de boa qualidade. É preciso estar sempre atento a situações como as seguintes:

- A sílica, o sódio e o boro podem ser lixiviados do vidro, mas não do plástico;
- Pode ser retirada da amostra e aderida às paredes do vidro quantidade vestigial de metais;

- Pode haver reações químicas de componentes da água, como o fluoreto, com constituintes do vidro.
- O plástico pode transferir substâncias orgânicas para a amostra ou adsorvê-las, retirando-as da amostra;
- Os compostos orgânicos voláteis das amostras podem dissolver-se nas paredes do plástico ou lixiviar substâncias deste.

De qualquer forma, estes efeitos só se tornam significativos quando a quantidade do parâmetro interferido na amostra for muito baixa. Normalmente, para concentrações do parâmetro acima de 1 mg/L, o efeito é desprezível.

#### RECIPIENTES DE COLETA

Os recipientes de coleta estão principalmente em função de:

- Resistência do material a choques e temperatura
- Inertividade ao produto amostrado
- Resistência à luz ou a outra ação física
- Material de boa lavabilidade
- Material reciclável ou biodegradável
- Boa vedação

### 4.3.2 Tratamento e digestão de amostras

Uma das operações preliminares de uma análise química consiste em submeter uma alíquota representativa da amostra a um tratamento adequado visando à sua preparação para os passos subsequentes. Esses procedimentos dependem da natureza da amostra, dos analitos a serem determinados e sua concentração, do método de análise e da precisão e exatidão desejadas.

Nos métodos convencionais de análise, as amostras são analisadas na forma de solução. Tradicionalmente, a amostra é preparada por meio de técnicas de digestão, tais como fusão ou dissolução ácida. Essas levam a uma diluição da concentração do analito na amostra (em sua forma final), ocasionando perda em sensibilidade no procedimento analítico; além de induzir riscos de contaminação quando não são utilizados reagentes químicos de alta pureza.

Dentre todas as operações analíticas, a etapa de pré-tratamento das amostras é a mais crítica. Em geral, é nessa etapa que se cometem mais erros, que se consome mais tempo e de maior custo. Idealmente, um procedimento de digestão de uma amostra deve apresentar simplicidade, rapidez, utilizar pequenos volumes de ácidos, permitir a dissolução de grande número de

amostras e, finalmente, produzir resultados precisos e exatos. Em geral, os procedimentos de tratamento convencionais são bastante demorados, já que o tempo consumido equivale de 60 a 90 % do tempo total do processo analítico. Consomem grande quantidade de amostras e de reagentes e envolvem várias etapas, que podem induzir a riscos de contaminação.

A maioria das técnicas utilizadas nos laboratórios químicos requer amostra líquida, nas quais os elementos químicos são dissolvidos em soluções de ácidos ou bases (álcalis) e determinados por métodos apropriados.

**Abertura de amostras** é uma expressão para a prática experimental de análise quali e/ou quantitativa de uma amostra, a fim de indicar e/ou quantificar os integrantes químicos presentes numa substância de prova. Tecnicamente, é o mesmo que digestão de amostra, podendo ser por via úmida ou seca, e o procedimento é com o auxílio de ácido (digestão ácida), base (digestão básica) e fótons (microondas). Porém a abertura de uma amostra pode ser realizada com o auxílio de uma ou mais técnicas, dependendo do caso.

#### a) Digestão seca

É uma das técnicas mais antigas e simples de análise. A matéria orgânica do material é incinerada em mufla elétrica a 450° -550° C (Figura 14), e o resíduo inorgânico (cinza) é dissolvido em solução de ácido diluído.



Figura 14: calcinação de material orgânico em mufla elétrica

#### Vantagens e desvantagens

As principais vantagens desse método são: simplicidade de execução, possibilidade da determinação de vários elementos no material digerido e a não poluição do ambiente do laboratório com gases ou vapores tóxicos. Tem,

entretanto as seguintes desvantagens: lentidão (gasta mais de 24 h), trabalho (filtração), dificuldade para automação, possibilidade de perda de elementos por volatilização, maior sujeição à contaminação externa e exigência de material especial (mufla, cadinho de porcelana, cadinho de platina e outros).

## b) Digestão úmida

A matéria orgânica é oxidada com ácidos minerais concentrados e a quente. Os ácidos HF, HCl, HNO<sub>3</sub>, HClO<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> são utilizados individualmente ou misturados. Seleção de soluções digestoras : As misturas mais utilizadas são: HNO<sub>3</sub> + HClO<sub>4</sub> (3:1), HNO<sub>3</sub>+ HClO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (3:1;1) e HCl+HNO<sub>3</sub> (3:1). São também comuns as combinações de HNO<sub>3</sub> ou H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. A escolha do ácido ou mistura de ácidos depende da natureza da amostra e dos analitos.



Figura 15: Capela de exaustão de gases (A) e bloco digestor (B)

## Digestão úmida em forno de micro-ondas (sistema fechado)

Uma importante inovação para o tratamento de amostras foi a introdução dos digestores baseados em radiação por micro-ondas. As micro-ondas são definidas como a radiação eletromagnética de faixa do espectro eletromagnético que compreende comprimentos de onda entre 0,1 a 100 cm. As micro-ondas constituem uma radiação eletromagnética nãoionizante que provoca movimentos das espécies em solução pela migração de íons e/ou rotações de dipolo, causadas pelo elevado número de vezes em que o campo eletromagnético se alterna (em um forno de micro-ondas caseiro, por exemplo, isso ocorre  $4,9 \times 10^9$  vezes por segundo). Devido a esse mecanismo de "stress" induzido, ocorre o aquecimento, registrando que ele não é produzido por fonte externa, mas, sim, pela interação entre as micro-ondas e as moléculas da amostra.

Os métodos de tratamento de amostras que utilizam o forno de micro-ondas se baseiam na decomposição do material através da radiação por ondas magnéticas. A temperatura no interior do forno é controlada por um termopar, o qual regula a potência do magneto. Neste caso, material que é dificilmente dissolvido por ácidos e oxidantes, pode ser facilmente dissolvido nos fornos por micro-ondas. O princípio do sistema de solubilização com micro-ondas consiste em colocar o produto a ser aquecido diretamente na guia da onda, em um ponto onde o fluxo de micro-ondas apresenta máxima intensidade. Assim, uma vantagem particular dos sistemas assistidos por micro-ondas é que a potência delas fica concentrada na amostra a ser dissolvida. A versatilidade desta técnica tem mostrado que seu uso em laboratórios de análise será imprescindível nos próximos anos.



### Atividade de aprendizagem

Ler artigo técnico e elaborar uma resenha. DIGESTÃO DE AMOSTRAS DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS PARA DETERMINAÇÃO DE FÓSFORO. Autores: Ana Paula Silveira Pai, \*Edson Rivelino Pereira, Hélio Rodrigues dos Santos e Marcelo Zaiat, **Revista Analytica** Agosto/Setembro Nº12. 2004.

Disponível em:

[http://www.revistaanalytica.com.br/analytica/ed\\_anteriores/12/digestao.pdf](http://www.revistaanalytica.com.br/analytica/ed_anteriores/12/digestao.pdf)

## 4.4 Conceitos básicos de medição



*Medição* é um conjunto de operações que tem por objetivo determinar um valor de uma grandeza.

### A medição envolve:

- Valor numérico
- Unidade de medida
- Incerteza associada
- Comparabilidade, confiabilidade, equivalência



O valor das medições químicas depende do nível de confiança que pode ser estabelecido aos resultados.

Nenhuma medida de qualquer grandeza física é exata. A acurácia (ou exatidão) e a precisão (número de algarismos significativos do valor medido) de um certo dado medido estarão sempre limitadas pela sofisticação do equipamen-

to utilizado, pela habilidade do sujeito que realiza a medida, pelos princípios físicos básicos, tanto do instrumento de medida quanto do fenômeno que gerou o experimento e o conhecimento que se tem sobre o valor "verdadeiro" da grandeza física.

Note que ter um instrumento preciso, que faça leituras de temperatura como  $20,01^{\circ}\text{C}$ , não implica que ele seja mais exato que aquele que mede  $19^{\circ}\text{C}$ . Mesmo sem números decimais, este pode ser mais preciso que aquele. Em palavras, é necessário que o instrumento seja coerente com o experimento que se realiza.

Ainda com a implementação dessa qualidade, sempre irão ocorrer erros que irão invalidar os resultados de determinada medição. Um erro é caracterizado em duas componentes, nomeadamente: uma componente sistemática e uma componente aleatória.

Os erros aleatórios ou indeterminados se manifestam através de pequenas variações nas medidas de uma amostra feitas em sucessão pelo mesmo analista, tomando todas as precauções necessárias efetuadas sob as mesmas condições de análise. Esse tipo de erro é produzido por fatores que não podem ser controlados pelo analista, mas geralmente pode ser reduzido aumentando o número de análise.

Já os erros sistemáticos, também chamados de erros determinados, aparecem a partir de uma falha na execução de um experimento ou em uma falha em um equipamento. Esse tipo de erro é reprodutível se o analista conduzir o experimento várias vezes da mesma maneira, portanto não pode ser reduzido com o aumento do número de análise, como acontece com o erro aleatório. A princípio, o erro sistemático pode ser descoberto e corrigido, embora essa não possa ser tarefa fácil de ser realizada.

Dentro desse tipo de erro, os mais importantes são devidos aos equipamentos: os operacionais e os erros inerentes ao método empregado. Os erros operacionais se relacionam com os procedimentos executados durante a realização dos ensaios. Estes não dependem das características físicas nem químicas do sistema, nem dos equipamentos utilizados, mas, sim, da capacidade de execução dos métodos pelo analista. Como exemplo, pode-se citar deixar o béquer destampado, podendo ocasionar a entrada de poeira ou algum interferente; o descuido de não cobrir uma solução sob forte aquecimento com um vidro de relógio; também a não remoção completa do precipitado durante uma análise gravimétrica, entre outros.

Os erros devidos aos equipamentos são relacionados com os as imperfeições em reagentes, equipamentos eletrônicos e aparelhos volumétricos. Como a existência de vidraria volumétrica (buretas, pipetas, balões volumétricos) e pesos padrão mal-calibrados podem ocasionar erros significativos durante o ensaio e também futuramente os resultados inválidos. Os erros inerentes ao método empregado são relacionados com a não idealidade do comportamento químico ou físico dos reagentes e das reações decorrentes do tipo de ensaio realizado. Como exemplo é citada a lentidão de algumas reações, reações incompletas, instabilidade de alguns reagentes, a ocorrência de reações laterais que interferem durante toda a análise.

**I- Exatidão:** Qualidade daquilo que é exato, em conformidade com um padrão. Medidas exatas implicam a inexistência de erros.

**II- Precisão:** Qualidade do que é preciso, definido claramente. Ou seja, medidas precisas significam medidas com pouca dispersão. A precisão está, portanto, ligada ao conceito de repetibilidade e estabilidade (Figura 16) de um instrumento, isto é, a precisão está conectada aos erros aleatórios. Por isso a precisão é também chamada de *limite de erro do instrumento*.

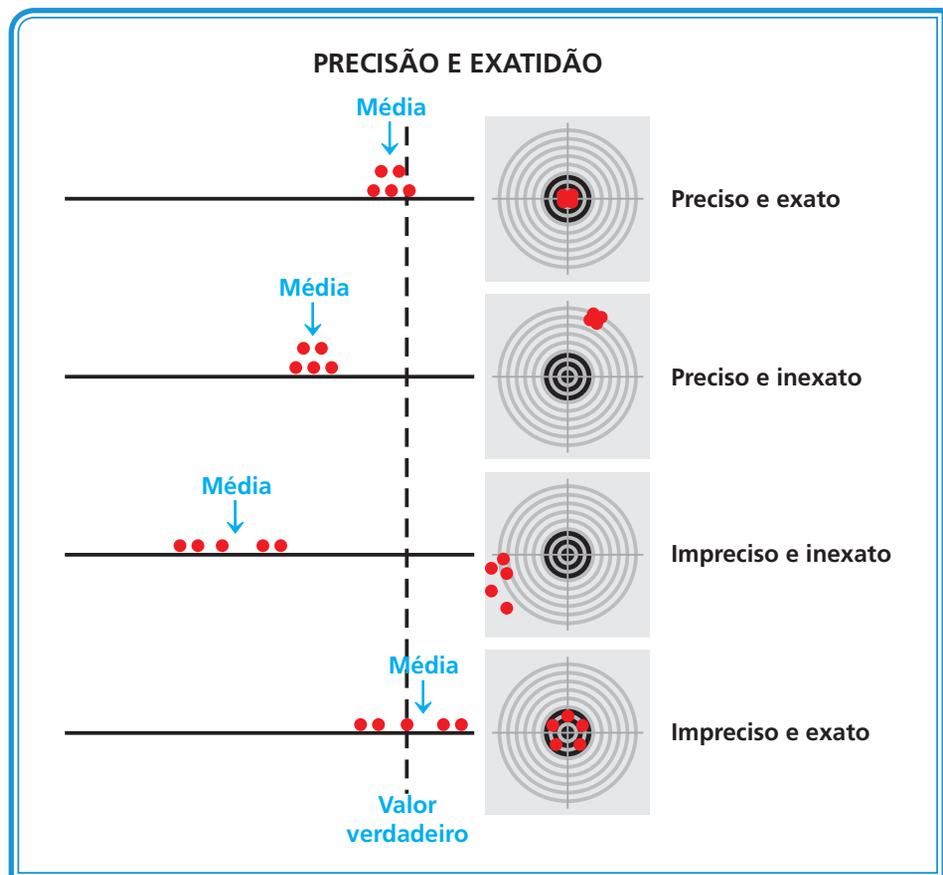


Figura 16: Diferentes conjuntos de medidas que ilustram os conceitos de exatidão e precisão

## 4.5 Algarismos significativos

Quando se fala em algarismos significativos de um número, está se referindo aos dígitos que representam um resultado experimental, de modo que apenas o último algarismo seja duvidoso. O número de algarismos significativos expressa a precisão de uma medida.

Considere-se que um mesmo corpo, de 11,1213 g, é pesado com uma balança cuja incerteza é de  $\pm 0,1$  g e com outra cuja incerteza é de  $\pm 0,0001$  g (balança analítica). No primeiro caso, a massa deve ser expressa com três algarismos significativos, 11,1 g, onde o algarismo da primeira casa decimal é duvidoso. Não seria correto expressar esta massa como 11 g, porque isso daria a falsa idéia de que o algarismo que representa as unidades de grama é duvidoso. Por outro lado, também não seria correto escrever 11,12 g, uma vez que o algarismo da primeira casa decimal já é duvidoso. Nesse caso, diz-se que o algarismo da segunda casa decimal não é significativo, isto é não tem sentido físico.

O número de algarismos significativos não depende do número de casas decimais. Os números 1516; 151,6; 15,16; 1,516 e 0,1516 contêm quatro algarismos significativos, independentemente da posição da vírgula.

Os zeros são significativos quando fazem parte do número, não são significativos quando usados somente para indicar a ordem da grandeza. Os números 0,1516; 0,01516; 0,001516 e 0,0001516 têm, todos, quatro algarismos significativos, independentemente do número de zeros que existem à esquerda. É conveniente, nestes casos, usar a notação exponencial, com a qual tais números seriam representados por  $1,516 \times 10^{-1}$ ;  $1,516 \times 10^{-2}$ ;  $1,516 \times 10^{-3}$  e  $1,516 \times 10^{-4}$ , respectivamente.

Zeros colocados à direita de outros dígitos somente são significativos se forem resultados de uma medida. Não são significativos se apenas indicam a ordem de grandeza de um número.

### a) Adição e Subtração

Quando duas ou mais quantidades são adicionadas e/ou subtraídas, a soma ou a diferença deverá conter tantas casas decimais quantas existirem no componente com o menor número delas.

Exemplo: um corpo pesou 2,2 g numa balança cuja sensibilidade é  $\pm 0,1$  g e outro 0,1145 g ao ser pesado em uma balança analítica. Calcular a massa total do dois corpos, nestas condições.

$$\begin{array}{r}
 2, \quad 2 \quad \times \quad \times \quad \times \\
 0, \quad 1 \quad 1 \quad 4 \quad 5 \quad + \\
 \hline
 2, \quad 3 \quad 1 \quad 4 \quad 5
 \end{array}$$

O resultado a ser tomado deve ser 2,3 g.

O número 2,2 é o que representa a maior incerteza absoluta, a qual está na primeira casa decimal. Por esta razão, a incerteza do resultado deve ser localizada também na primeira casa decimal.

### b) Arredondamento

Quando for necessário arredondar números, a seguinte regra simplificada pode ser seguida: Se o dígito que segue o último algarismo significativo é igual ou maior que 5, então o último dígito significativo é aumentado em uma unidade. Caso este dígito seja menor que 5, o último algarismo significativo é mantido.

### c) Multiplicação e Divisão

Nestes casos, o resultado deverá conter tantos algarismos significativos quantos estiverem expressos no componente com menor número de significativos.

Exemplos: Calcular a quantidade de substância existente nos seguintes volumes de soluções de HCl 0,1000 mol/L.

#### a) 25,00 mL

$$\begin{aligned}
 \text{quantidade de substância} = n &= 25,00 \times 10^{-3} \times 0,1000 \\
 &= 2,500 \times 10^{-3} \text{ mol}
 \end{aligned}$$

#### b) 25,0 mL

$$n = 25,0 \times 10^{-3} \times 0,1000 = 2,50 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

#### c) 25 mL

$$n = 25 \times 10^{-3} \times 0,1000 = 2,5 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Quando são feitas várias operações sucessivas, é conveniente manter os números que serão usados nos cálculos subsequentes com pelo menos um dígito além do último algarismo incerto. Deixa-se para fazer o arredondamento apenas após a conclusão do cálculo final.

## 4.6 Técnicas básicas de laboratório

O resultado de uma análise química é função direta do cuidado, da manipulação e da correta aplicação da metodologia analítica, no qual pequenos descuidos podem significar grandes erros, sobretudo em determinação de parâmetros em amostras com concentração da ordem de miligrama por litro.

Dessa forma, é necessário o preparo técnico para se proceder a uma análise, e o uso de equipamentos e vidrarias apropriadas e em boas condições.

Uma das mais comuns fontes de erros se encontra no preparo ou na manipulação das vidrarias volumétricas empregadas nas análises. São erros primários, que, uma vez evitados, podem significar um aumento do grau de confiabilidade do resultado. Entre os procedimentos que auxiliam a evitar esses tipos de erros, pode-se citar:

**Temperatura:** a capacidade de uma vidraria volumétrica varia com a temperatura. Logo, deve-se utilizá-las sempre em temperaturas próximas à aferição. Da mesma forma, a densidade do líquido também varia com a temperatura, portanto, se deve utilizá-los somente em temperatura ambiente;

**Ajuste do menisco:** deve-se tomar muito cuidado com o erro de paralaxe: o menisco deve estar posicionado de maneira que sua parte inferior tangencie horizontalmente a parte superior da linha do líquido, tendo a linha da visão no mesmo plano.

**Ajuste da capacidade volumétrica:** tanto em provetas, balões volumétricos ou buretas, devem-se tomar os cuidados mencionados nos itens anteriores, a fim de evitar a ocorrência de desvios no resultado final.

**Pipetas volumétricas e graduadas:** deve-se utilizar uma pera para sucção, devendo-se passar alguns milímetros acima da linha de graduação final. Tem seguida, deve-se secar a ponta da pipeta com papel higiênico, e ajustar o menisco. Feito isso, pode-se transferir o volume para outro frasco. Existem dois tipos de pipetas:

- **Pipetas volumétricas de sopro:** possuem dois traços horizontais na porção superior e, no momento da transferência do líquido pipetado para outro frasco, deve-se “expulsar” o volume restante que permanece na ponta da pipeta, uma vez que

ele, nesse tipo de pipeta, é considerado parte integrante do volume total pipetado; para tanto, deve-se utilizar a pera de sucção para “soprar” esse volume para o frasco.

- **Pipetas volumétricas comuns:** apresentam apenas um traço horizontal na porção superior. Deve ser desconsiderado o volume restante na ponta da pipeta a final do escoamento, ou seja, não deve-se “soprar” esse volume para o frasco; para tanto, deve-se apenas encostar a ponta da pipeta até o término do escoamento e permanecer por alguns segundos após esse momento.

**Limpeza da vidraria:** presença de material gorduroso pode aumentar o erro na leitura devido a má formação do menisco, além do quê tal “sujeira” pode servir como interferente, alterando o valor do resultado da análise. Toda a aparelhagem de vidro ou de plástico empregada na análise ou na preparação de reagentes, deverá ser perfeitamente limpa, livre de substâncias estranhas ao processo. Caso contrário, os resultados não ofereceram boa confiabilidade. Para tanto, existem várias técnicas de limpeza de vidrarias, As quais se destacam:

**Detergentes:** o detergente mais recomendado no meio laboratorial é o detergente neutro da marca EXTRAN, o que não impede o uso de outros. Contudo, devem-se ter cuidados na escolha, sobretudo nos quesitos biodegradabilidade e presença de grupos de fosfatos. Após a lavagem da vidraria com o detergente, é essencial que se enxágue com água em abundância para remover os resquícios do detergente e, em seguida, enxaguar com água destilada.



**Observação importante:** solução sulfocrômica não use.

Propõe-se que o uso da solução sulfocrômica seja banido dos processos de lavagem de vidraria em virtude dos riscos envolvidos na presença do Cromo VI na solução, comprovadamente cancerígeno em humanos e acumulativo no meio ambiente. O uso é prejudicial no ambiente de trabalho e para o ecossistema.

Para limpeza de vidrarias em substituição à sulfocrômica, sugerimos duas opções:

1. **Potassa alcoólica:** um agente desengordurante muito eficaz,

considerado como de ação mais rápida do que a mistura sulfocrômica. É obtido dissolvendo-se 100 g de KOH em 50 ml de água e, após o resfriamento, completando-se para 1 litro com álcool etílico comercial.

**Atenção:** não se deve deixar a vidraria em contato com a solução por muito tempo (máximo de 10 min). Ao executar a operação de limpeza, utilizando esse desengordurante, deve-se proceder, no final da lavagem com água, uma solução diluída de HCl (1 : 20) para neutralizar possíveis resíduos alcalinos.

2. Sulfonítrica: esta solução usa de 1 a 2 partes de ácido sulfúrico para 3 partes de ácido nítrico. Neste caso, também deve ser observada a neutralização do pH antes de eliminar os resíduos na rede de esgoto. A neutralização pode ser feita com NaOH ou KOH, cuja concentração dependerá da proporção entre os ácidos nítrico e sulfúrico utilizada. Neste caso elencado, convém testar a potassa alcoólica, podendo-se inclusive substituir o KOH por NaOH (mais barato).

**Solução de ácido nítrico 1:1:** trata-se de solução indicada para a limpeza de vidrarias impregnadas pela análise de metais, ou no preparo de frascos para coleta de amostras para análise de metais.

Preparo da solução de lavagem:

1. Devem-se misturar 500ml de ácido nítrico a 500ml de água destilada
2. Acondicionar em frasco devidamente rotulado.

**Observação:** cada material deverá ter sua análise adequada à análise para a qual será destinado; deixar a vidraria em molho por muito tempo em solução sulfocrômica ou solução ácida de lavagem, pode danificar as marcas de identificação e graduação originais de fábrica.



#### 4.6.1 Técnicas de volumetria

É necessário que qualquer pessoa que trabalhe em laboratórios de química analítica saiba distinguir e usar convenientemente cada equipamento volumétrico, de modo a reduzir ao mínimo o erro nas análises.

Em um laboratório, são basicamente dois os tipos de frascos volumétricos disponíveis, a saber: aqueles calibrados para conter um certo volume, o qual,

se transferido, não o será totalmente (exibem a sigla TC, *to contain*, gravada no vidro) e aqueles calibrados para transferir determinado volume (exibem a sigla TD, *to deliver*, gravada no vidro, dentro de certos limites de precisão.

Em trabalhos de laboratório, as medidas de volume aproximadas são efetuadas, na quase totalidade dos casos, com provetas graduadas; as de modo muito grosseiro, com béqueres com escala e as medidas volumétricas, chamadas precisas, com aparelhos volumétricos (Figuras 17a e 17b).

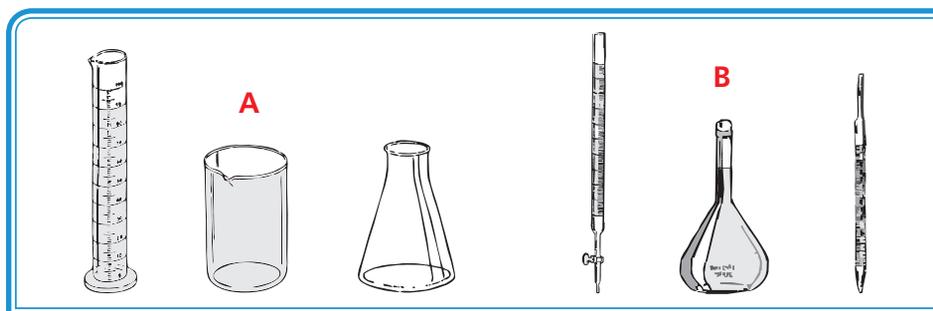


Figura 17: Aparelhos de medidas aproximadas de volumes (a) e aparelhos volumétricos (b)

### Aparelhos volumétricos

A prática de análise volumétrica requer a medida de volumes líquidos com elevada precisão. Para efetuar tais medidas, são empregados vários tipos de aparelhos, que podem ser classificados em duas categorias:

- a) Aparelhos calibrados para dar escoamento a determinados volumes (TD).
- b) Aparelhos calibrados para conter um volume líquido (TC).

Na classe **a** estão contidas as pipetas e as buretas e, na classe **b**, estão incluídos os balões volumétricos (Figura 2b).

A medida de volumes líquidos com qualquer dos referidos aparelhos está sujeita a uma série de erros devidos às seguintes causas:

- Ação da tensão superficial sobre as superfícies líquidas;
- Dilatações e contrações provocadas pelas variações de temperatura;
- Imperfeita calibração dos aparelhos volumétricos;
- Erros de paralaxe.

A leitura de volume de líquidos claros deve ser feita pela parte inferior do menisco, e a de líquidos escuros pela parte superior, como mostra a Figura 3a, para que sejam evitados os erros de paralaxe.

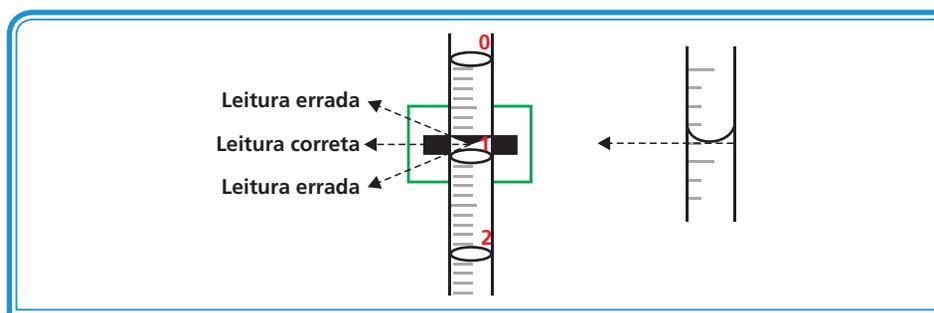
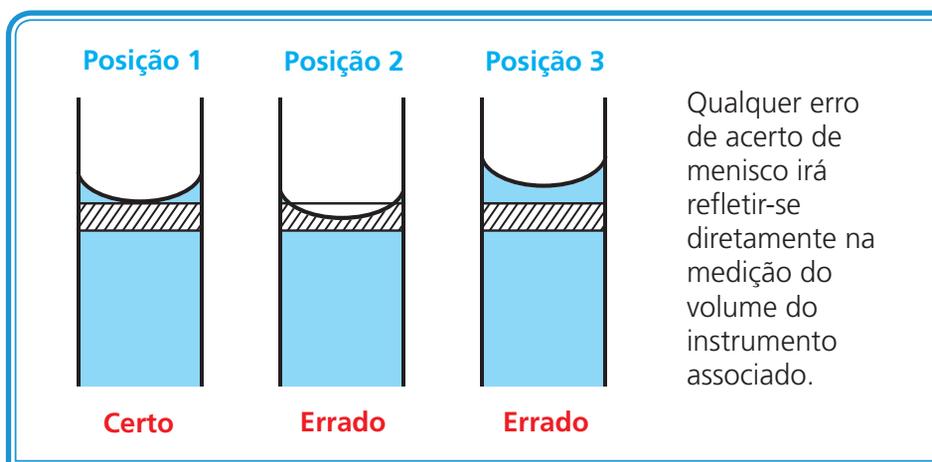


Figura 18: Forma correta de leitura de instrumentos volumétricos

- A maioria dos instrumentos volumétricos utiliza o princípio de acerto ou leitura do menisco relativamente a uma linha de referência ou escala. O menisco consiste na interface entre o ar e o líquido a ser medido.
- Seu ajuste deve ser feito de modo a que o ponto inferior fique horizontalmente tangente ao plano superior da linha de referência ou traço de graduação, mantendo o plano de visão coincidente com esse mesmo plano.



### O efeito da temperatura nas medidas de volume

Nem sempre se trabalha com os material volumétrico na mesma temperatura em que ele for aferido. Por outro lado, às vezes ao se preparar uma solução num balão, nem sempre esta é usada na mesma temperatura. É comum acertar-se o menisco de uma solução numa tarde e, na manhã seguinte, com o abaixamento da temperatura, o menisco se apresentar abaixo da marca.

O volume ocupado por uma dada massa de líquido varia com a temperatura, assim como varia também o recipiente no qual está colocado o líquido, duran-

te a medida. Entretanto, a maioria dos equipamentos de medida de volume é feita de vidro, o qual felizmente tem pequeno coeficiente de expansão. Consequentemente, as variações no volume em função da temperatura de um recipiente de vidro não precisam ser consideradas em trabalhos comuns em química analítica.

O coeficiente de expansão para soluções aquosas diluídas (aproximadamente  $0,025\% / ^\circ\text{C}$ ) é tal, que uma variação de  $5^\circ\text{C}$  tem efeito considerável na confiabilidade da medida volumétrica.

As medidas volumétricas devem tomar como referência alguma temperatura-padrão; este ponto de referência é geralmente  $20^\circ\text{C}$ . A temperatura ambiente da maioria dos laboratórios fica suficientemente perto de  $20^\circ\text{C}$ , de modo que não há necessidade de efetuar correções das medidas de volume. No entanto, o coeficiente de expansão para líquidos orgânicos pode requerer correção para diferenças de temperatura de  $1^\circ\text{C}$  ou até menos.

#### **Atividade prática:** calibração de equipamentos volumétricos

A vidraria volumétrica é calibrada medindo-se a massa de um líquido que pode preencher o equipamento volumétrico (geralmente água destilada). O líquido usado deve ter densidade conhecida na temperatura ambiente. Ao realizar uma calibração, deve-se fazer correção devido à diferença de densidade da água e das dos pesos-padrão.

#### **Conduta geral nos procedimentos de calibração**

Toda a vidraria volumétrica deve estar rigorosamente limpa antes da calibração (o teste do filme homogêneo de água deve ser feito). Buretas e pipetas não precisam estar secas, mas os balões volumétricos devem ser drenados e secos a temperatura ambiente. A água usada para a calibração deve estar em equilíbrio térmico com o ambiente. Esta condição é mais bem estabelecida se um frasco grande com a água a ser usada for mantido no ambiente com antecedência, anotando sua temperatura a intervalos frequentes, e aguardando até que não haja mais variação de temperatura.

#### **Calibração de um balão volumétrico Procedimento experimental**

Tomar um balão volumétrico de 50 ml e colocar o seu volume em água destilada em béquer previamente tratado (pesado) na balança analítica e pesar. Repetir o experimento 3 vezes, tomando o cuidado de secar o béquer em cada experimento. Verificar a temperatura da água e a partir de  $d = m/V$ , calcular os volumes para cada medida feita, consultando antes uma tabela de densidade da água X temperatura (Tabela 10).

**Tabela 10: Densidade absoluta da água em várias temperaturas**

T/ °C	d/(g cm <sup>-3</sup> )	T/ °C	d/(g cm <sup>-3</sup> )
10	0,999700	20	0,998203
11	0,999605	21	0,997992
12	0,999498	22	0,997770
13	0,999377	23	0,997538
14	0,999244	24	0,997296
15	0,999099	25	0,997044
16	0,998943	26	0,996783
17	0,998774	27	0,996512
18	0,998595	28	0,996232
19	0,998405	29	0,995944

**Atenção:** Utiliza-se geralmente água para a calibração dos instrumentos utilizados em densimetria, porém as medidas de densidade são afetadas pela variação da temperatura. Para a água a temperatura ambiente, a densidade decresce cerca de 0,03% por °C de aumento de temperatura .



## Técnicas de pesagem

Balanças são aparelhos destinados a medir a massa dos corpos ou, cotidianamente, pesá-los.

Atualmente, existe enorme variedade de balanças, adaptadas às mais diversas pesagens, desde as que se destinam a pesar enormes cargas, como caminhões carregados, até aparelhos de extrema sensibilidade, capazes de registrar pequeníssimas massas.

A balança deve ser sensível, isto é, deve dar uma resposta razoavelmente rápida a pequenas diferenças de pesos.

Uma boa balança deve ser justa e fiel. Justeza é a qualidade pela qual a balança fica sempre em equilíbrio quando se colocam massas iguais nos dois pratos, e fidelidade é a propriedade de, sempre que repetir a pesagem do mesmo corpo, apresentar o mesmo resultado.

Existem basicamente três processos de determinação de massa:

**a) Pesagem direta**

Usada para determinar a massa de um objeto, por exemplo um béquer.

**b) Pesagem por adição**

Usada quando se adicionam pequena quantidade de amostras num recipiente (béquer, vidro de relógio ou mesmo papel de filtro) de massa conhecida, até obter a massa desejada da amostra.

**c) Pesagem por diferença**

Usada para determinar a massa de uma amostra por diferença entre duas pesagens. Por exemplo, para determinar o grau de umidade de uma amostra por aquecimento.

Existem alguns erros nas pesagens que devem ser evitados ou corrigidos a fim de obter pesos corretos numa balança analítica.

**a)** Nunca tocar com as mãos os objetos a serem pesados. Esses objetos devem ser manipulados com uma pinça ou com um pedaço de papel limpo.

**b)** Todo objeto deve ser pesado á temperatura ambiente para evitar erros devido à formação de correntes de convecção.

**c)** Nunca colocar reagentes diretamente sobre os pratos da balança, mas pesá-los em recipientes adequados, tais como pesa-filtros, béquer pequeno, vidro de relógio ou até mesmo em papel apropriado para pesagem (papel acetinado). Sempre que alguma substância química cair acidentalmente sobre o prato da balança, este deve ser imediatamente limpo com um pincel macio.

**d)** Manter sempre as laterais, da câmara de pesagem, fechadas quando se faz a leitura, pois qualquer corrente de ar externa pode causar erro.

**e)** Nunca deixar pesos na balança após a pesagem. Voltar o marcador para a posição zero sempre que terminar esta operação.

### **Preparo e padronização de soluções ácidas e básicas**

Em análise volumétrica, a concentração ou massa da amostra é determinada a partir do volume da solução titulante de concentração conhecida. Qualquer erro na concentração da solução titulante levará a um erro na análise.

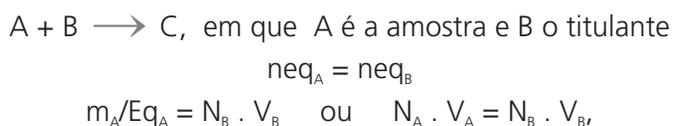
O processo da adição da solução-padrão, até que a reação esteja completa, é chamado de titulação. O reagente de concentração exatamente conhecida é chamado de titulante, e a substância a ser determinada é chamada titulada. Sabendo-se qual a quantidade da solução-padrão necessária para reagir totalmente com a amostra e a reação química envolvida, calcula-se a concentração da substância analisada.

O ponto exato de reação completa é chamado ponto de equivalência ou ponto final teórico.

O término da titulação é percebido por alguma modificação física provocada pela própria solução ou pela adição de um reagente auxiliar, conhecido como indicador. O ponto em que isto ocorre é o ponto final da titulação.

A determinação da concentração do titulante deve ser realizada, preferencialmente, através do mesmo método que será aplicado na análise. Neste caso, há titulação de neutralização, mas ela se aplica às outras volumetrias, gravimetria e métodos instrumentais.

Em qualquer reação estequiométrica, o número de equivalentes dos reagentes devem ser iguais. Partindo-se desse princípio, temos:



dependendo se foi realizada a medida de massa da amostra ou volume de uma solução desta.

A solução-padrão a ser usada em uma análise volumétrica deve ser cuidadosamente preparada, pois, caso contrário, a determinação resultará em erros. A preparação dessas soluções requer, direta ou indiretamente, o uso de um reagente quimicamente puro e com composição perfeitamente definida. Os reagentes com essas características são chamados de padrões primários.

### **Substâncias padrões primários**

Uma substância padrão primário deve satisfazer os seguintes requisitos:

- a)** Deve ser de fácil obtenção, purificação, secagem (preferivelmente a 110-120°C), preservação no estado de pureza (este

requisito não é geralmente satisfeito pelas substâncias hidratadas, porque é difícil remover completamente a umidade superficial sem que haja uma decomposição parcial).

- b)** A substância deve ser inalterável ao ar durante a pesagem; esta condição implica que não seja higroscópico, nem oxidável ao ar, nem afetada pelo dióxido de carbono. O padrão deverá manter sua composição imutável durante o armazenamento.
- c)** A determinação de impurezas deve ser possível e não deve, em geral, exceder a 0,01-0,02%.
- d)** A substância deverá ser prontamente solúvel sob as condições em que é utilizada.
- e)** A reação com a solução deverá ser estequiométrica e praticamente instantânea. O erro de titulação deverá ser desprezível, ou de fácil determinação.

**Prática:** Padronização direta de NaOH por biftalato de potássio.

1. Calcular a massa de NaOH necessária para preparar 500 mL de uma solução 0,1 mol/L. Pesar a massa calculada em balança técnica, preparar a solução e transferi-la para um recipiente plástico.
2. Secar biftalato de potássio (padrão primário) em estufa a 110 °C, por 1 a 2 h. Resfriar em dessecador
3. Calcular a massa de biftalato de potássio necessária para reagir com aproximadamente 25 mL da solução de NaOH preparada.
4. Pesar o biftalato de potássio em um béquer pequeno e, em seguida, transferir quantitativamente para um erlenmeyer, utilizando cerca de 25 mL de água. Adicionar 2 gotas de fenolftaleína e titular com NaOH.
5. Repetir o procedimento pelo menos mais uma vez.
6. Calcular a concentração da base.

**Prática:** Preparo de uma solução-padrão do tipo direto de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0,05mol/L

O carbonato de sódio é um padrão primário muito utilizado para padronização de soluções ácidas. Seu peso molecular é de 106g/mol. O referido carbonato para fins analíticos contém umidade, devendo ser dessecado por meio de aquecimento com o cuidado para que não haja rompimento de suas ligações e produção de gás carbônico:



## Procedimento

Pesar, com máxima exatidão, 5,3000g de carbonato de sódio anidro PA, previamente dessecado a 200°C, durante 1 hora. Transferir para um béquer e dissolver bem com água deionizada e, em seguida, transferir para um balão de 1 litro, evitando qualquer perda, com inúmeras águas de lavagem.

### Preparo de uma solução-padrão do tipo indireto de HCl 0.1mol/L

Determinar o volume necessário de HCl concentrado ( $d = 1,15\text{g/cm}^3$  e  $T = 30\%$ ) para preparar 250mL de solução 0,1M de HCl. Despejar lentamente o volume de HCl calculado sobre um pouco de água deionizada em um balão volumétrico de 250mL de capacidade. Completar o volume até a marca com água deionizada. Homogeneizar a solução conforme técnica adequada já citada ou, em caso de dúvida, solicite ajuda do professor. Transferir a solução quantitativamente para o frasco reagente\*\* para posterior padronização.

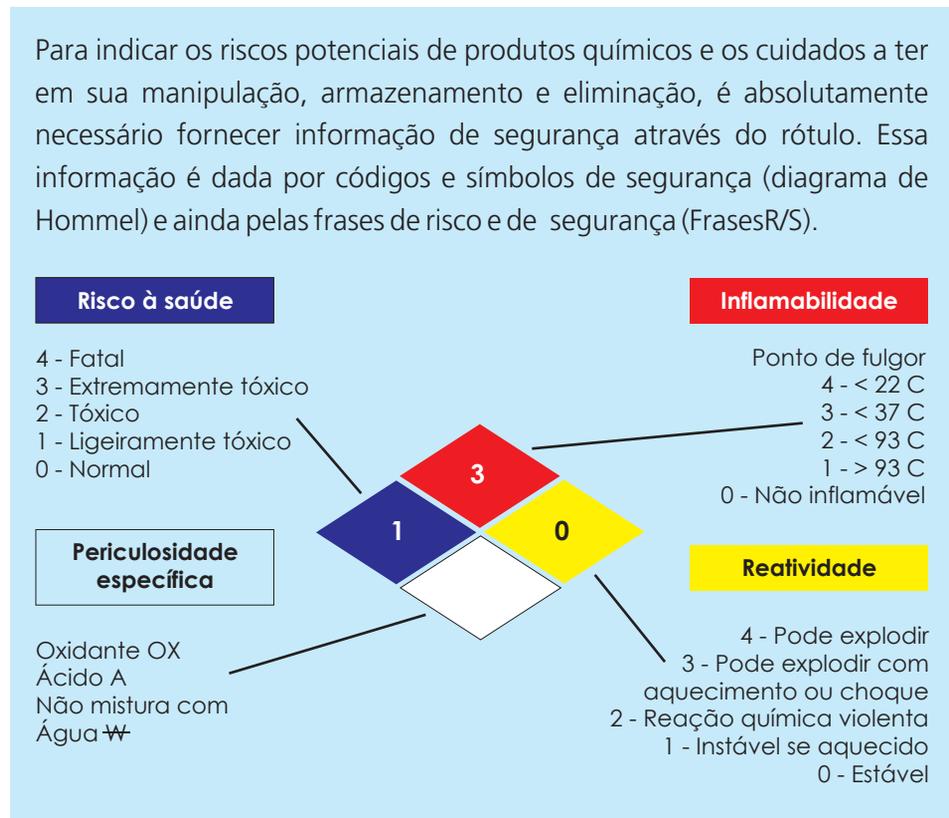
Transferência quantitativa para frasco reagente: abrimos aqui um parêntese para fornecer algumas informações a respeito das transferências de soluções prontas para frascos reagentes, já que iremos muitas vezes, durante este curso, realizar tal procedimento.



Os frascos utilizados para acondicionar as soluções preparadas são geralmente frascos de vidro na cor âmbar providos, ou não, de “batoque” (uma proteção plástica colocada antes da tampa nos frascos, para uma melhor vedação). O frasco deve ser previamente lavado com detergente e enxaguado com água da torneira. Após, lava-se com pelo menos três porções de água deionizada o interior do frasco.

- *Transferindo uma solução-padrão*: se a solução do balão volumétrico que temos que transferir for uma solução-padrão, devemos contaminar o interior do frasco reagente com, no mínimo, três porções da solução. Normalmente, gasta-se, para tal, um volume de solução correspondente ao que está no gargalo do balão.
- *Transferindo uma solução a ser padronizada*: se no balão houver uma solução que iremos padronizar posteriormente, podemos transferir o conteúdo do balão com o frasco reagente umedecido com água deionizada, sem que acarrete erros futuros, já que iremos padronizar esta solução.

Ao final, devemos rotular o frasco reagente, indicando o nome da solução preparada, sua concentração exata (solução-padrão) ou aproximada (solução a ser padronizada), o nome do preparador e a data em que foi produzida.



## Atividades de aprendizagem

- 1) O que é solução-padrão? Por que nem todas as soluções são padrão?
- 2) O que é padronização? Quando ela é necessária?
- 3) O que é padrão primário? Quais os requisitos para que uma substância seja um padrão primário? Por que é preciso secá-lo antes de sua utilização?
- 4) Por que NaOH e HCl não são padrões primários?
- 5) O que é transferência quantitativa?
- 6) Quais dos equipamentos utilizados nestas práticas devem estar necessariamente secos: espátula, recipiente de pesagem, balão volumétrico, bastão de vidro, funil, pipeta, erlenmeyer e bureta.
- 7) Quais são as fontes de erros no preparo e padronização de soluções?

## 4.7 Protocolos de análises químicas

Neste tópico, apresentam-se protocolos de análise química para as principais variáveis químicas que precisam ser monitoradas em águas de superfície (rios e lagos) e residuárias (efluentes). Os protocolos descritos a seguir se basearam em métodos da literatura (*Standard Methods*).

Já foi salientado que os métodos gravimétricos e volumétricos constituem a base da química analítica clássica. Claramente, a volumetria é a preferida, particularmente quando suas aplicações foram estendidas aos métodos complexométricos, mas mesmo assim sofreram um declínio em seu uso. Os métodos instrumentais na maioria dos casos substituíram os procedimentos mais demorados, em especial os gravimétricos, com seus problemas inerentes relativos à formação de precipitados que são difíceis de filtrar e são contaminados por impurezas adsorvidas ou ocluídas.

### 4.7.1 Determinação gravimétrica de níquel por precipitação com dimetilglioxima

O método se baseia na precipitação do níquel mediante adição, à solução quente e fracamente ácida manter o íon níquel, de uma solução de dimetilglioxima a 1% em etanol e posterior tratamento com leve excesso de solução de amônia.



O precipitado é lavado, dessecado a 100-120 °C e pesado como  $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2)_2$ .

A dimetilglioxima é quase insolúvel em água, de modo que somente um leve excesso de precipitante deve ser usado; 1 ml de solução de dimetilglioxima a 1% precipita 0,0025 g de níquel.

O precipitado é solúvel em ácidos minerais, em soluções alcoólicas que contêm mais de 50% de etanol (em volume), em água quente e em soluções amoniacais concentradas; porém, é insolúvel em solução de amônia diluída, em solução de sais amoniacais e em solução diluídas de ácido acético-acetato de sódio. Deve-se exercer um controle do excesso de solução alcoólica de dimetilglioxima usada. Se um grande excesso é adicionado, a concentração de álcool se torna elevada o bastante para dissolver quantidade apreciável de dimetilglioximato de níquel, levando a resultado baixo. Entretanto, se a concentração de álcool se tornar muito baixa, algo do reagente pode precipitar, levando a um erro positivo.

## Procedimento

- Você deve iniciar a análise com base em uma amostra de níquel (em solução, balão volumétrico de 100 mL).
- Dilua até a marca de calibração do balão, com água destilada.
- Homogeneize a solução.
- Lave e marque dois cadinhos de vidro sinterizado.
- Leve-os a peso constante, secando-os a 110 C por pelo menos 1 hora (deixe esfriá-los em dessecador antes de pesar).
- Pipete duas alíquotas de 25,00 mL da amostra, colocando-as em béquer de 400 mL, dilua a 200 mL com água destilada e adicione 1 a 5 gotas de HCl concentrado para que o pH fique entre 2 e 3 .
- Aqueça entre 80-85 C e adicione 20 g de ureia a cada amostra .
- Adicione 50 mL de uma solução 1% de dimetilglioxima (em 1-propanol), aquecida até 60 C, a cada solução.
- Cubra cada béquer com vidro de relógio e aqueça-o aproximadamente por uma hora a 80-85 C.
- Teste o pH com papel indicador universal, o qual deve estar acima de 7. Caso contrário, adicione uma gota de solução de NaOH, ou mais, até  $\text{pH} > 7$ .
- Resfrie a solução a temperatura ambiente e deixa-a em repouso por 2 a 3 horas.
- Filtre cada solução em um cadinho de placa porosa já aferido, sob sucção.
- Lave o béquer e o precipitado no filtro com pequenas porções de água destilada, até que a água de lavagem não dê mais teste positivo para cloreto.
- Seque o cadinho na trompa de vácuo por alguns minutos e na estufa a 130 C por 2 horas.
- Deixe esfriar em dessecador por 30 minutos e pese cada cadinho.
- Calcule o teor de níquel em cada alíquota, tire a média, que só será representativa se a diferença relativa entre as determinações for menor que 1%. O precipitado seco tem composição  $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2)_2$  ( $288,92 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

## Cálculo do teor de níquel na amostra

Sendo X a massa de  $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2)_2$  proveniente da precipitação do níquel

contido no volume da pipeta utilizada para a tomada da alíquota (25,0 mL), tem-se então que:

$$C_{\text{Ni}+2} \text{ (g L}^{-1}\text{)} = \frac{X \times 1.000 \times 58,71}{25,00 \times 288,92}$$

Em que  
58,71 g mol<sup>-1</sup> é a massa molar do Ni  
288,92 Ni(C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub> g mol<sup>-1</sup> é a massa molar do Ni(C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>

#### 4.7.2 Determinação de resíduos ou sólidos: série completa (gravimetria)

Todos os contaminantes presentes na água, com exceção dos gases dissolvidos, contribuem para a carga de sólidos. De modo simplificado, os sólidos podem ser classificados de acordo com:

- suas características físicas (tamanho e estado):
  - Suspensos (1 m ≤ tamanho ≤ 10<sup>3</sup> m);
  - Coloidais (10<sup>-3</sup> m ≤ tamanho < 1 m);
  - Dissolvidos (10<sup>-6</sup> m ≤ tamanho < 10<sup>-3</sup> m).

A divisão dos sólidos por tamanho é sobretudo uma divisão prática. Por convenção, diz-se que as partículas de menor dimensão, capazes de passar por um papel de filtro de tamanho especificado, correspondem aos *sólidos dissolvidos*, enquanto as de maior dimensão, retidas pelo filtro são consideradas *sólidos em suspensão*. A rigor, os termos *filtráveis* e *não filtráveis* são mais adequados.

Na faixa intermediária, situam-se os *sólidos coloidais*, de grande importância no tratamento de água, mas de difícil identificação pelos métodos simplificados de filtração em papel. Assim, no resultado das análises de água, a maior parte dos sólidos coloidais acabam sendo considerados sólidos dissolvidos; o restante, sólidos em suspensão.

- suas características químicas:
  - voláteis;
  - fixos ou não voláteis.

Ao submeter os sólidos a uma temperatura elevada (550°C), a fração orgânica é volatilizada, permanecendo após combustão apenas a fração inorgânica. Os *sólidos voláteis* representam portanto uma estimativa da matéria orgânica nos sólidos, ao passo que os *sólidos não voláteis* (fixos) representam a matéria inorgânica ou mineral.

- sua decantabilidade:
  - em suspensão sedimentável
  - em suspensão não sedimentável

De uma maneira simplificada, consideram-se sólidos sedimentáveis aqueles de densidade maior que a da água, que sejam capazes de sedimentar por ação da força da gravidade em determinado período de tempo, quando o sistema está em repouso.

Os valores podem ser determinados e quantificados em relação ao seu volume (mL/L), através do cone Imhoff ou peso (mg/L), sendo o primeiro denominado de teste volumétrico e o segundo de gravimétrico. A fração que não se sedimenta representa os sólidos não sedimentáveis (usualmente não expressos nos resultados da análise).

### **“Sólidos totais”**

A expressão aplicada ao resíduo de material permanecido no recipiente após a evaporação de uma amostra e subsequente secagem em estufa a temperatura de 103 a 105°C, até peso constante. Sólidos totais incluem “sólidos suspensos totais”, a porção total de sólidos retida por um filtro, “sólidos dissolvidos totais”, a porção que passa através de filtro.

O tipo de filtro a ser utilizado, o tamanho do poro, porosidade, área, espessura do filtro e natureza física, tamanho de partícula e volume da amostra a ser depositado no filtro são os principais fatores que afetam a separação dos sólidos suspensos dos dissolvidos. “Sólidos dissolvidos” é a porção de sólidos que passa através do filtro com tamanho nominal dos poros igual a 2,0  $\mu$ m (ou menor) sob condições específicas. “Sólidos suspensos” é a porção retida no filtro.

### **“Sólidos fixos”**

A expressão aplicada ao resíduo total, suspenso, ou dissolvido dos sólidos, após aquecimento para secagem por um tempo e temperatura específicas (550°C por uma hora). O peso perdido por ignição (combustão) é chamado de “sólidos voláteis”. A rigor, determinações de sólidos fixos e voláteis não se distinguem entre matéria inorgânica e orgânica, pois a perda na ignição não é limitada à matéria orgânica. Ela inclui perdas devido à decomposição ou volatilização de alguns sais minerais. Melhor caracterização de matéria orgânica pode ser feita por testes como carbono orgânico total.

## “Sólidos sedimentáveis”

A expressão aplicada ao material em suspensão de densidade maior que a da água, que, por ação da força da gravidade, sedimenta dentro de um período definido quando o sistema está em repouso. Pode incluir material flutuante ou instável, dependendo da técnica.

### Técnica de coleta e preservação

**a)** Resíduos sedimentáveis

Tipo de frasco:- vidro, polietileno, polipropileno.

Volume necessário:- 1000 ml

Preservação da amostra:- 24 horas

**b)** Resíduos totais, filtráveis, não filtráveis, fixos e voláteis

Tipo de frasco:- vidro, polietileno, polipropileno

Volume necessário para análise:- 1000 ml

Preservação da amostra:- refrigerar a 4°C

Prazo para análise:- 7 dias

### Interferentes

- Durante o processo de evaporação pode, ocorrer perda de material volátil
- Há decomposição de compostos orgânicos
- Presença de óleos e graxas
- Imprecisão na pesagem, devido ao material não estar bem seco
- Perda de material devido à ignição

### Método de ensaio

**a)** Determinação de sólidos totais a 103 - 105°C

1. Secar uma cápsula de porcelana, em forno mufla a 550°C, por uma hora, esperar que a cápsula esfrie e colocá-la no dessecador até atingir a temperatura ambiente e pesá-la em balança analítica.
2. Transferir para a cápsula 100 ml (medida em proveta) de uma porção homogênea da amostra. Lave a proveta com um pouco de água destilada, a fim de retirar todo o material que fica aderido à parede da proveta, e despeje esse conteúdo na cápsula.

3. Levar a cápsula ao banho-maria até que a amostra seque.
4. Levar a cápsula à estufa a 103° - 105°C, durante uma hora.
5. Esfriar a cápsula mais o resíduo, no dessecador e pesar o conjunto em balança analítica.

### Cálculos para sólidos totais (ST)

$$ST = \frac{(A - B) \times 1000}{Vol} \text{ (mg/l)}$$

Em que: A = peso da cápsula mais resíduo seco a 103°C, em g.

B = peso da cápsula vazia, em g.

Vol = volume da amostra, em litros.

#### b) Determinação de sólidos totais fixos

Após a pesagem da cápsula (item a-5), levá-la ao forno-mufla a 550 ± 50°C, durante uma hora. Esfriar a cápsula no dessecador e pesá-la.

### Cálculos para Sólidos Totais Fixos (STF)

$$STF = \frac{(C - B) \times 1000}{Vol} \text{ (mg/l)}$$

Em que: C = peso da cápsula mais sólidos, após ignição à 550 °C, em g.

B = peso da cápsula, seca e limpa, em g.

Vol = volume da amostra, em litros.

#### c) Determinação de sólidos totais voláteis

É a porção de resíduo (matéria orgânica) que se perde na ignição da amostra a 550 ± 50°C.

### Cálculos para Sólidos Totais Voláteis (STV)

$$STV = ST - STF \text{ (mg/l)}$$

#### d) Determinação de sólidos suspensos totais

1. Calcinar o filtro de fibra de vidro (WHATMAN GF/C), em forno mufla, durante uma hora à 550 ± 50°C, esfriar no dessecador e pesá-lo em balança analítica 0,1 mg.
2. Colocar o filtro no suporte apropriado (Milipore), e conectá-lo ao kitassato e ao sistema de vácuo.

3. Filtrar uma quantidade de amostra conhecida, homogênea, aplicando o vácuo, considerando encerrada a operação quando ocorre o entupimento do filtro. Anotar o volume filtrado. Lavar o filtro três vezes com 10 ml de água destilada.
4. Secar o filtro em estufa por uma hora a 103 - 105°C, esfriar no dessecador e pesá-lo em balança analítica 0,1 mg.

### Cálculos para Sólidos Suspensos Totais (SST)

$$SST = \frac{(D - F) \times 1000}{Vol} \text{ (mg/l)}$$

Em que: D = peso do filtro mais sólidos, em g.  
F = peso do filtro seco e limpo, em g.  
Vol = volume da amostra em litros.

#### e) Determinação de sólidos suspensos fixos

Após a secagem em estufa e a pesagem do filtro (item 2 a 4), levar o filtro ao forno-mufla para ignição a  $550 \pm 50^\circ\text{C}$ , por uma hora. Esfriar o conjunto no dessecador e pesá-lo em balança analítica 0,1 mg.

### Cálculos para Sólidos Suspensos Fixos (SSF)

$$SSF = \frac{(E - F) \times 1000}{Vol} \text{ (mg/l)}$$

Em que: E = peso do filtro mais sólidos após ignição a  $550^\circ\text{C}$ , em g.  
F = peso do filtro seco e limpo, em g.  
Vol = Volume da amostra, em litros.

#### f) Determinação de sólidos suspensos voláteis

É a porção do resíduo (matéria orgânica) que se perde após a ignição, a  $550 \pm 50^\circ\text{C}$ .

### Cálculos para Sólidos Suspensos Voláteis (SSV)

$$SSV = SST - SSF \text{ (mg/l)}$$

#### g) Sólidos Dissolvidos Totais (SDT)

$$SDT = ST - SST \text{ (mg/l)}$$

**h) Sólidos Dissolvidos Fixos (SDF)**

$$SDF = STF - SSF \text{ (mg/l)}$$

**l) Sólidos Dissolvidos Voláteis (SDV)**

$$SDV = STVF - SSV \text{ (mg/l)}$$

**j) Determinação de sólidos sedimentáveis**

1. Agitar bem a amostra e despejá-la no cone de IMHOFF, até a marca de 1000 ml.
2. Deixar sedimentar por 45 minutos. Depois de passar o bastão de vidro, cuidadosamente, pelas paredes do cone, deixando-o em repouso por mais 15 minutos. Após os 15 minutos, fazer a leitura, que dá diretamente a quantidade de sólidos sedimentáveis em ml/l.



## Atividades de aprendizagem

- 1) Explique o que são sólidos totais, sólidos fixos, sólidos voláteis, sólidos sedimentáveis, classifique os sólidos de acordo com:
  - a) Suas características físicas;
  - b) Suas características químicas;
  - c) Sua decantabilidade.
- 2) Quais são as consequências de um efluente industrial com alto teor de sólidos?
- 3) Quais são os interferentes da análise de resíduos sólidos?
- 4) Explique como se determina o teor de sólidos orgânicos e inorgânicos numa amostra de efluente coletada?

### 4.7.3 Determinação de óleos e graxas: gravimetria

A expressão óleo e graxa inclui óleos, gorduras, ceras e outros constituintes solúveis em solventes orgânicos como o n-hexano. Óleos, gorduras e graxas são insolúveis em água. Os óleos apresentam-se no estado líquido à temperatura ambiente e as gorduras são sólidos nas mesmas condições. Existem, ain-

da, os lipídios complexos, constituídos pelos fosfolipídios, cerebrosídeos e outros que são lipídios combinados com certos grupos ou radicais químicos que lhes conferem funções específicas no metabolismo dos seres vivos.

O esgoto municipal contém óleos e gorduras provenientes de alimentos como a manteiga, banha, gorduras, óleos vegetais. A gordura pode ter sua origem em diversas fontes, como carnes, sementes e frutas. São compostos orgânicos muito estáveis, não sendo facilmente decomposto, por bactérias em geral, e, por esse fato, podem causar sérios problemas ao tratamento das águas residuárias nas quais se encontram presentes.

Óleos e similares, derivados do petróleo, podem ser despejados nos esgotos através dos escoamentos provenientes de postos, garagens, lojas, passeios, causando problemas às unidades de tratamento e à manutenção delas. Normalmente formam uma camada flutuante, interferindo na atividade biológica superficial. Metcalf & Eddy citam que a quantidade limite de óleos e graxas em águas residuárias, despejadas em cursos d'água, deve estar compreendida entre 15 e 20 mg/L.

Em águas naturais, a presença de óleos e graxas pode ser resultado da decomposição do zooplâncton, das formas superiores de vida aquática, despejos industriais e sanitários ou como fração livre de petróleo em solução, onde pode formar uma película na interface da água-ar causando danos à vegetação aquática e, em geral, a todas as formas de vida aquática em função de dificultar a aeração superficial, podendo ocorrer acúmulo de óleos e graxas nas margens dos outros cursos d'água, afetando diretamente todo ecossistema envolvido.

Uma das principais características dos óleos e graxas é sua alta resistência à degradação em meio anaeróbico. Quando presentes em altas concentrações, podem causar problemas diversos, tais como acúmulo de espuma em biodigestor, obstrução de poros em meio filtrante, além de impedir a utilização desse lodo como fertilizante agrícola.

Para sua determinação, podem ser utilizados três métodos: o método de partição gravimétrica usando funil de separação, o método da partição infravermelho e o método de extração Soxhlet (atualmente, bloco digestor). Nestes métodos, óleos e graxas dissolvidos ou emulsionados são extraídos da amostra acidificada por contato com o solvente orgânico (Tabela 10) que é posteriormente separado.

**Tabela 10: Propriedades físicas dos solventes mais usados em extração**

Solvente	Fórmula molecular	Massa molecular(g/mol)	Ponto de ebulição (°C)	Densidade, 20°C (g/cm <sup>3</sup> )	Comentários
Éter etílico	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	74	35	0,714	Muito usado na extração.
n-Hexano	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	86	68	0,659	Propriedades semelhantes ao éter de petróleo.
Diclorometano	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	85	41	1,335	Solvente mais denso que a água.
Acetato de etila	CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	88	77	0,902	Está sendo popularizado seu uso no lugar de éter etílico.

O teor de óleos e graxas corresponde ao peso do resíduo remanescente após e evaporação do solvente. Compostos que se volatilizam a uma temperatura igual ou menor que 70°C, serão perdidos durante o procedimento analítico. Os óleos lubrificantes e querosene são de baixo ponto de ebulição e normalmente se perdem nesta análise.

Certos despejos industriais podem conter compostos sintéticos como os de cadeia longa, utilizados como lubrificantes ou como emulsificantes, que podem ser mais solúveis na água ou mais facilmente emulsionados que os produtos naturais. Quando presentes na amostra, há necessidade de modificação no método.

### Interferentes

O método não é aplicável para medir hidrocarbonetos que volatilizem a temperatura inferior a 70°C. Certos óleos crus e combustíveis pesados contêm uma porcentagem significativa de material tipo resíduo, que não é extraído pelo solvente.

### Técnica de coleta e preservação

Tipo de frasco: - vidro de boca larga com tampa esmerilhada

Volume necessário: - 1000 ml

Preservação da amostra :- ácido clorídrico concentrado até pH < 2,0 e - refrigerar a 4°C no escuro

Prazo para análise: - 28 dias com amostra acidificada

### Materiais e equipamentos

- 1) Bloco digestor para determinação de óleos e graxas;
- 2) Bomba a vácuo;

- 3) Balança analítica;
- 4) Estufa a 105°C;
- 5) Dessecador;
- 6) Kitassato de 2 litros;
- 7) Kitassato 500 mL;
- 8) Pinça metálica;
- 9) Funil de Buckner;
- 10) Papel de filtro de 11 cm de diâmetro (tipo Whatman 40);
- 11) Tecido de Musseline;
- 12) Proveta de 100 mL;
- 13) Balão volumétrico de 1 litro;
- 14) Lã de vidro;
- 15) Cartucho de celulose;
- 16) Bécher de 100 mL;
- 17) Bécher para amostra;
- 18) Bastão de vidro (bagueta);
- 19) Pisseta;

### Reagentes

- 20) Ácido clorídrico concentrado (usar 1 mL do ácido para cada 80 mL da amostra).
- 21) Suspensão de sílica ou Terra de Diatomácea (concentração 10 g/L em água destilada), utilizada como auxiliar de filtração.
- 22) n-Hexano.

### Procedimento experimental

- 1) Os copinhos de vidro deverão permanecer na estufa a 105°C durante 2 horas para secagem. Em seguida, colocá-los no dessecador até atingir a temperatura ambiente. Pesar em balança analítica.
- 2) Conectar o funil de Buckner no Kitassato de 2 litros e este à linha de vácuo, usando o Kitassato de 500mL como sistema de segurança (intermediário);

- 3) Preparação do filtro de papel/tecido de musseline: em um funil de Buckner colocar o tecido de musseline, e sobre este o papel de filtro. Umedecê-los com água destilada, usando uma pisseta;
- 4) No sistema a vácuo montado, passar pelo funil de Buckner 100 mL de suspensão auxiliar de filtração. Em seguida, lavar o filtro com 1 litro de água destilada. Aplicar o vácuo até esgotar a água pelo filtro;
- 5) Colocar um volume de amostra representativa no Bécher e acidificá-la na proporção 1 mL/80 mL, em seguida filtre a amostra aplicando o vácuo;
- 6) Com a pinça, enrolar o filtro + tecido e transferi-los para o cartucho de celulose. Limpar o Bécher que continha a amostra acidificada e o funil, usando pedaços de papel de filtro umedecidos com solvente (n-hexano), tomando cuidado para remover todo o filme formado pelos óleos e graxas presentes, coletando todo o material sólido existente. Colocar todos os pedaços de papel no cartucho de celulose;
- 7) Tampar o cartucho usando lã de vidro, e colocá-lo em um Bécher de 100 mL;
- 8) Secar o conjunto a 105 °C por 30 minutos (tempo recomendado para a análise, porém, em aula, o tempo será de 15 min);
- 9) Encaixar o cartucho no circuito do bloco digestor;
- 10) Ligar a água para alimentar os condensadores;
- 11) Com uma proveta medir 120 mL de n-hexano e colocar no copinho;
- 12) Encaixar os copinhos no bloco digestor, fechando o sistema. O bloco digestor deverá ser programado para atingir a temperatura de 110 °C;
- 13) Mergulhar lentamente o cartucho no n-hexano quando o solvente estiver em ebulição (~ 110 °C);
- 14) Deixar o cartucho imerso durante 30 minutos (tempo recomendado para a análise, porém, em aula, o tempo será de 15 min) a temperatura de 110° C;
- 15) Suspender o cartucho, mantendo o sistema aberto por 1 hora e 30 minutos (tempo recomendado para a análise, porém, em aula, o tempo será de 30 min);
- 16) Fechar o sistema para recuperação de n-hexano, programando a temperatura para 135 °C;
- 17) Retirar os copinhos do circuito e levá-los para estufa a 105°C, por 30 minutos;

**18)** Colocar os copinhos no dessecador até atingir a temperatura ambiente, pesá-los em balança analítica.

- O solvente recuperado deve ser retirado do sistema com auxílio de um bécher de 500 mL, usando luvas para proteção a alta temperatura.
- Armazenar o solvente recuperado em frasco de vidro rotulado com a informação de "Solvente recuperado".

### Cálculos

$$\text{mg de óleo e graxas/L} = \frac{(A - B) \times 1.000}{V}$$

onde: A = peso do copinho após a destilação da amostra, em gramas,

B = peso do balão vazio (mais pérola de vidro), em gramas,

V = volume da amostra, em litros.

## Atividades de aprendizagem



- 1)** Explique o que são "óleos e graxas", qual a origem destes em águas naturais? Qual a consequência da presença destas substâncias em corpos d'água?
- 2)** Quais são os principais métodos para a determinação de "óleos e graxas"? Explique.
- 3)** Quais os interferentes da determinação de óleos e graxas?

### 4.7.4 Volumetria ácido base: análise de alcalinidade

A alcalinidade é uma medida da capacidade que as águas têm de neutralizar ácidos.

#### Reações envolvidas

Os íons que contribuem para a alcalinidade são hidróxido, carbonato e bicarbonato, sendo esta a ordem decrescente de basicidade.

Assim a primeira reação seria:



A seguir, ocorreria a reação com o carbonato:



E, finalmente, com o bicarbonato:



Note que a neutralização do carbonato não é completa, passando primeiro a bicarbonato, o que é importante para o atendimento dos cálculos da determinação da alcalinidade.

As reações da neutralização do hidróxido e a passagem do carbonato para o bicarbonato ocorrem em pH acima de 8,3. Assim a fenolftaleína mudará a coloração quando estas reações tiverem ocorrido.

A neutralização do carbonato será total quando for atingido o pH 4,3, o que é indicado pelo metilorange. Determinação: titulométrica.



#### **Alcalinidade a fenolftaleína**

É a medida do teor de hidróxidos e de carbonatos alcalinos cáusticos da amostra, expressa em termos de  $\text{CaCO}_3$ .

#### **Alcalinidade ao metil-orange ou alcalinidade total**

É a medida do teor de hidróxidos, carbonatos e bicarbonatos da amostra, expressa em termos de  $\text{CaCO}_3$ .

### **Reagentes**

1. Água destilada isenta de  $\text{CO}_2$ : destilar e deionizar a água. Fervê-la por 15 minutos no momento do uso, e deixá-la esfriar até a temperatura ambiente. A água terá  $\text{pH} \geq 6,0$  e condutividade inferior a 2 mS/cm.
2. Solução de carbonato de sódio aproximadamente 0,05 N: Secar 3-5 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , padrão primário, a  $250^\circ\text{C}$  por 4 horas, e esfriar em dessecador. Pesar  $\pm 2,502$  g (precisão  $\pm 0,001$ g). Transferir quantitativamente para um balão volumétrico de 1000 mL, e completar o balão com água destilada isenta de  $\text{CO}_2$  (1) até a marca.

$$\text{Normalidade } \text{Na}_2\text{CO}_3 = \frac{\text{Peso de } \text{Na}_2\text{CO}_3}{53,00}$$

3. ácido sulfúrico 0,1N, padronizado: diluir 3,0 mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , conc., p.a., a 1000 mL com água destilada.

**Padronização do ácido:**

- Num bécher, colocar 40,00 mL de solução de carbonato de sódio 0,05 N (2) e 60 mL de água destilada.
- Titular potenciometricamente com a solução de ácido sulfúrico até pH = 5.
- Retirar os eletrodos e lavá-los com água destilada, recolhendo a água de lavagem no mesmo bécher.
- Ferver por 3.5 minutos, cobrindo o becker com um vidro de relógio. Esfriar até a temperatura ambiente, lavar o vidro de relógio, recolhendo a água de lavagem no próprio bécher.
- Continuar a titulação até pH 3,9.

Você pode optar por usar a titulação usando solução mista como indicador para fazer a padronização.

Solução indicadora mista: Dissolver 0,02 g de vermelho de metila sal sódico e 0,1 g de verde de bromocresol sal sódico em 100 mL de etanol.

4. ácido sulfúrico 0,02N: diluir 200,00 mL de ácido sulfúrico 0,1N (padronizado) a 1000 mL com a água destilada .

**Padronização do ácido 0,02 N:**

- Num bécher colocar 15 mL de solução de carbonato de sódio.
  - Titular potenciometricamente com a solução de ácido sulfúrico 0,02N até pH
5. Retirar os eletrodos e lavá-los com água destilada, recolhendo a água de lavagem no próprio bécher.
- Ferver por 3.5 minutos, cobrindo o bécher com um vidro de relógio.
  - Esfriar até a temperatura ambiente,
  - Lavar o vidro de relógio, recolhendo a água de lavagem no próprio bécher.
  - Continuar a titulação até pH 3,9.

As alcalinidades à fenolftaleína ou total são determinadas por titulação da amostra com solução de ácido forte até pontos de equivalência pre-estabelecidos.

O ponto de equivalência que se estabelece na titulação na determinação da alcalinidade à fenolftaleína é 8,3, que é o pH em que começa a aparecer  $\text{CO}_2$  livre, quando ocorrem as seguintes reações:



O ponto de equivalência que se estabelece para a titulação na determinação da alcalinidade total, em torno de 4,5, e depende não só da concentração de  $\text{CO}_2$  como também da própria alcalinidade; é o pH em que começa a aparecer um excesso de ácido forte, quando ocorrem as seguintes reações:



### Interferentes

Sabões, materiais graxos, sólidos em suspensão e precipitados interferem porque causam resposta lenta do eletrodo de vidro.

### Coleta de amostras

1. As amostras para determinação de alcalinidade são coletadas em frasco de vidro tipo pyrex ou de plástico, e o volume necessário é 200 mL.
2. As amostras não analisadas imediatamente são preservadas por, no máximo, 24 horas, refrigeradas a  $4^\circ\text{C}$ . No caso de águas poluídas, é recomendado um prazo inferior a 24 horas.

### Procedimento

1. Num bécher de 250 mL colocar 100 mL de amostra, retirada do frasco de coleta no momento do uso para minimizar a exposição ao ar, e sem agitação do frasco. Não filtrar, diluir, concentrar ou alterar a amostra.

2. Tampar o bécher com papel alumínio, e esperar que a amostra atinja a temperatura ambiente.
3. Medir o pH da amostra (Ver determinação de pH em águas. Método eletrométrico).

Nota: Se o pH da amostra for inferior a 8,3, omitir o item 4.

4. Titular a amostra com solução de ácido sulfúrico 0,02N até pH 8,3. (Adicionar 3 gotas de fenolftaleína como indicador). Efetuar a titulação com agitação da amostra (por agitador magnético), adicionando pequenas porções de titulantes, e aguardando a estabilização antes de cada nova adição. Anotar o volume gasto, F.
5. Adicione 3 gotas de metilorange á amostra no bécher. Continuar a titulação até viragem de cor. Anote o volume gasto de ácido como M.

### Cálculos

F = Volume gasto na titulação da alcalinidade á fenolftaleína

M = Volume gasto na titulação da alcalinidade á metilorange

T = Volume total = F + M

$$X \text{ de alcalinidade Total em mg L}^{-1} \text{ de CaCO}_3 = N_A \cdot \frac{V(\text{mL}) \cdot F_c \cdot \text{Eq-gA} \cdot 1000}{V(\text{amostra})}$$

$$X \text{ de alcalinidade Total mg L}^{-1} \text{ de CaCO}_3 = \frac{0,02 \cdot V(\text{mL}) \cdot F_c \cdot 50 \cdot 1000}{100} =$$

$$V(\text{ml}) \cdot 10$$

### Exemplo

Volume gasto de ácido na titulação com a fenolftaleína F= 3,2 mL

Volume gasto de ácido na titulação com o metilorange M= 4,3 mL

$$T = 3,2 + 4,3 = 7,5$$

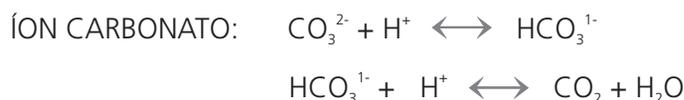
Alcalinidade total em mg L<sup>-1</sup> de CaCO<sub>3</sub> = 7,5 x 10 = 75 mg L<sup>-1</sup> de CaCO<sub>3</sub>

Alcalinidade em carbonatos = (2 x 3,2) x 10 = 64 mg L<sup>-1</sup> de CaCO<sub>3</sub>

Alcalinidade em bicarbonatos = 75 – 62 = 11 mg L<sup>-1</sup> de CaCO<sub>3</sub>

### Reações





### 4.7.5 Volumetria de precipitação determinação de cloretos-método de Mohr

A volumetria de precipitação envolve a reação na qual se forma um produto de baixa solubilidade. Sua principal aplicação está na determinação de haletos e alguns íons metálicos. A curva de titulação e a determinação do ponto-final são grandemente afetadas pela diluição das soluções e solubilidade do produto.

A reação deve processar-se praticamente de forma quantitativa no ponto de equivalência, completar-se em tempo relativamente curto e oferecer condições para uma sinalização do ponto final

O titulante mais empregado é a solução padrão de  $\text{AgNO}_3$ . O ponto final pode ser determinado de três formas diferente:

- 1) formação de um sólido colorido (ex: método de Mohr).
- 2) formação de um complexo solúvel (ex: método de Volhard).
- 3) mudança de cor associada com a adsorção de um indicador sobre a superfície de um sólido (ex: método de Fajans).

Na determinação de cloreto, pelo método de Mohr, o ponto final é detectado através da formação de um precipitado vermelho entre o indicador  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  e  $\text{AgNO}_3$ . As reações envolvidas são as seguintes:



O resíduo deverá ser filtrado em um funil disponível em local indicado pelo professor.

Para que o ponto final seja visualizado é preciso adicionar-se um excesso e titulante, tornando necessária realização de um branco ( $V_b$ ) que deve ser descontado do resultado da titulação da amostra ( $V_a$ ).

A porcentagem de cloreto pode ser assim determinada:

$$V_{\text{Ag}^+} = V_a - V_b \longrightarrow \text{volume gasto na titulação do Cl}^-$$

$$n_{\text{Cl}^-} = n_{\text{Ag}^+} \longrightarrow n_{\text{Cl}^-} = n_{\text{Ag}^+}$$

$$m_{\text{Cl}^-} / PM_{\text{Cl}^-} = M_{\text{Ag}^+} \cdot V_{\text{Ag}^+}$$

$$\% = (m_{\text{Cl}^-} \cdot 100) / V_{\text{amostra}}$$

O método de Volhard é um procedimento indireto para determinação de íons que precipitam com a prata. O excesso de prata é determinado por meio de titulação, com uma solução-padrão de tiocianato de potássio ou de amônio usando-se íons ferro(III) como indicador.

### **Preparação de uma solução de Nitrato de Prata 0,05mol/L**

Pesar, com máxima exatidão, 2,1234g de  $\text{AgNO}_3$  P.A., previamente dessecado a  $105^\circ\text{C}$ , por 1 hora, dissolver em água deionizada e avolumar em balão de 250mL. Transferir a solução para frasco âmbar para evitar o contato com a luz (redução da prata).

### **Padronização**

Medir 5mL de solução padrão de cloreto de sódio 0,1000M e colocar em erlenmeyer. Adicionar 10mL de água deionizada, 1mL de cromato de potássio 5% como indicador e titular com a solução de nitrato de prata a ser padronizada mediante bureta, sob constante agitação, até coloração vermelho-tijolo. A titulação só deve prosseguir até este ponto, onde verificamos uma leve mas nítida mudança de coloração, que deve permanecer após vigorosa agitação.

### **Prova em branco**

É o volume de água deionizada igual ao volume final da solução antes titulada. Adicionam-se 1mL de cromato de potássio e 0,5g de carbonato de cálcio e titula-se com nitrato de prata até que a coloração seja igual à da solução resultante da titulação com cloreto de sódio.

A correção pela prova em branco, que não será maior do que 0,03 a 0,10mL de nitrato de prata que se subtrai do volume utilizado na titulação do cloreto de sódio. Repete-se a titulação com outras duas porções de NaCl padrão. As titulações devem concordar em 0,1mL.



## Atividades de aprendizagem

1. Quais os requisitos para que uma reação possa ser empregada em volumetria de precipitação?
2. Escreva as reações envolvidas no procedimento para determinação de haleto que precipitam com a prata, usando o método de Mohr.
3. Por que se utiliza uma titulação em branco na titulação pelo método de Mohr?
4. Defina: precipitação, solubilidade, produto de solubilidade.
5. Uma solução contendo 0,205 g de NaCl e KCl gastou cerca de 30 mL de uma solução de  $\text{AgNO}_3$  0,10 mol/L para completa precipitação do íon cloreto. Calcule o teor de cada sal na mistura.

### Procedimento

1. Colocar, num erlenmeyer de 250 mL, 100 mL da amostra de água, juntar uma pitada de carbonato de cálcio e 4 ou 5 gotas de cromato de potássio.
2. Faça paralelamente uma prova em branco, a fim de melhor visualizar o ponto final da titulação, por comparação, substitua o volume de água em amostra por igual volume de água destilada. Anote o volume gasto nesta titulação.
3. Titule o primeiro erlenmeyer com o nitrato de prata até que apareça uma cor parda clara (tijolo discreto ou avermelhada) persistente.
4. O V(mL) utilizado no cálculo será dado pela diferença entre o volume gasto para titular a amostra menos volume gasto na titulação com o branco.

### Cálculos

$$V(\text{mL}) = V_A - V_B$$

$V_A$  = mililitros de  $\text{AgNO}_3$  gastos com a amostra

$V_B$  = mililitros de  $\text{AgNO}_3$  gastos com o branco

$$X \text{ (mg de cloreto / L)} = \frac{0,05 \cdot V(\text{mL}) \cdot f_c \cdot 35,45 \cdot 1000}{100}$$

#### 4.7.6 Volumetria de oxirredução: determinação do oxigênio dissolvido: método de Winkler: Iodometria e determinação da demanda química do oxigênio (DQO): dicromatometria

Um processo no qual há transporte de elétrons é chamado de OXIRREDUÇÃO; a substância que fornece elétrons é oxidada enquanto a substância receptora é reduzida. Em outras palavras, um agente oxidante combina com os elétrons e é reduzido, ao passo que o agente redutor fornece os elétrons, sendo oxidado.

A oxidação e redução devem evidentemente ter lugar simultaneamente, pois, numa reação deste tipo, o agente oxidante é sempre reduzido, e o agente redutor é sempre oxidado no mesmo grau, formando um sistema de oxirredução.

A volumetria de oxirredução trata da titulação de um agente oxidante com uma solução de um redutor, e vice-versa. Este tipo de determinação compreende grande número das análises volumétricas, devido ao grande número de substâncias susceptíveis de sofrer oxidação e redução.

Para fins didáticos pode-se dividir a volumetria de oxirredução em:

- a) *Iodometria*: em que a solução-padrão é uma solução de tiosulfato de sódio,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Aplica-se para determinações de cromo, cobre, água oxigenada, hipocloritos, oxigênio dissolvido e outros.
- b) *Permanganometria*: em que a solução-padrão usada é permanganato de potássio,  $\text{KMnO}_4$ . Aplica-se para determinações de ferro, manganês, cálcio, água oxigenada, e outros elementos.
- c) *Dicromatometria*: em que a solução-padrão é dicromato de potássio,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Aplica-se principalmente em análise de ligas de minério de ferro e ( demanda química de oxigênio (DQO).

#### Método com iodo, $\text{I}_2$ , titulação iodométrica

As aplicações do iodo como reagente redox são bastante extensas, principalmente porque o potencial-padrão de redução do par  $\text{I}_2/\text{I}^-$  é intermediário, e, além disso, pode agir como um agente oxidante na forma de  $\text{I}_2$  ou como agente redutor na forma de  $\text{I}_3^-$ , e (2) o  $E_{\text{I}_2/\text{I}^-}^0$  é praticamente independente da acidez do meio até  $\text{pH} < 8$ .

O par redox iodo/iodeto pode ser caracterizado pela semirreação,



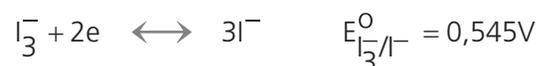
indicando que o iodo é um oxidante moderado e o iodeto é um redutor relativamente fraco. O iodo é quantitativamente reduzido a iodeto em meio neutro, por redutores moderadamente fortes, como Sn(II),  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  e o iodeto é quantitativamente oxidado a iodo por oxidantes moderados ou fortes, como  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{IO}_3^-$ ,  $\text{IO}_4^-$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{MnO}_4^-$  e  $\text{ClO}^-$ .

Há dois modos analíticos na aplicação na química do iodo em titulações de oxirredução. O primeiro envolve o uso de solução-padrão de iodo diretamente como titulante em meio levemente ácidos ou levemente básicos. Esta técnica é classificada de método iodimétrico, também denominada iodimetria. No segundo modo, o iodeto é utilizado como redutor, e o iodo liberado na reação associada, é titulado em meio neutro ou levemente ácido com um redutor, usualmente uma solução padronizada de tiosulfato de sódio. Tal técnica é classificada como método iodométrico ou denominada iodometria. Os dois grupos de métodos estão baseados

- a) no fato de que o iodo na presença de iodeto produz o íon triiodeto.



- b) no par redox triiodeto/iodeto,



Pelo fato de o potencial de redução ser relativamente baixo, poucas substâncias são oxidadas pelo iodo, daí a existência de poucos métodos iodimétricos. Por outro lado, muitas espécies são capazes de oxidar o iodeto a iodo, resultando numa ampla variedade de métodos indiretos ou iodométricos, em que a espécie de interesse é quantitativamente reduzida em excesso de solução de iodeto liberando o equivalente em iodo, e esse é dosado por titulação com uma solução-padrão de um redutor. O método iodométrico é mais vantajoso porque o iodo é gerado *in loco*, evitando perdas por volatilização, pois o iodo é facilmente sublimável.

O tiosulfato de sódio é o redutor mais empregado como titulante no iodo gerado nas metodologias iodométricas. Normalmente as soluções são prepa-

radas a partir do sal penta-hidratado,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (PF = 248,18g/mol), e devem ser posteriormente padronizadas, pois este sal não se enquadra como padrão primário.

Normalmente as soluções devem ser preparadas com água destilada previamente fervida para eliminar o  $\text{CO}_2$  dissolvido e também para prevenir a decomposição do tiosulfato por bactérias.



É de praxe adicionar algumas gotas de clorofórmio que funciona como um eficaz preservativo. Além disso, cerca de no máximo 0,1 g/L de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  é adicionada para garantir uma leve alcalinidade na solução, pois íon  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  se decompõe em meio ácido, catalisado pela ação da luz, liberando enxofre coloidal e conferindo uma turbidez na solução. Por outro lado, hidróxidos de metais alcalinos,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 > 0,1 \text{ g L}^{-1}$  e bórax, não devem ser adicionados, pois tendem a acelerar a decomposição sob ação do oxigênio atmosférico:  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$ . Assim, a solução deve ser armazenada em frasco escuro (âmbar) logo após a preparação.

Nas titulações iodimétricas e iodométricas, o amido é utilizado como indicador sensível, pois forma um complexo com  $\text{I}_2$  de coloração azul intensa, e, mesmo numa concentração de  $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ , o iodo pode ser detectado. O denominado amido solúvel é encontrado comercialmente e se dispersa facilmente em água.

Por outro lado, o complexo amido- $\text{I}_2$  é relativamente pouco solúvel, e, portanto, nas titulações iodométricas, o indicador deve ser adicionado na solução do analito um pouco antes do ponto de equivalência, em que a concentração do iodo é baixa. Uma vez que o amido é susceptível ao ataque por microorganismos, é recomendável preparar a solução no dia da análise. Normalmente prepara-se solução de amido solúvel a 0,5 – 1,0%(m/v) e se adiciona ácido bórico como preservativo, para prolongar o tempo de vida útil.

### **Determinação do oxigênio dissolvido: método de Winkler**

O oxigênio é uma espécie química de importância vital na água, assim como no ar atmosférico (20,95 %, em volume de ar seco). As reações químicas e fotoquímicas do oxigênio na atmosfera são essenciais para o equilíbrio e preservação das espécies na Terra.

Na água, o oxigênio é consumido rapidamente pela oxidação da matéria orgânica ( $\text{CH}_2\text{O}$ ):



As solubilidades dos gases na água são calculadas com a *Lei de Henry*, a qual estabelece que a solubilidade de um gás em um líquido é proporcional à pressão parcial do gás em contato com o líquido. Matematicamente, a lei de Henry é expressa como:

$$[X(\text{aq})] = K P_x$$

em que  $[X(\text{aq})]$  é a concentração do gás ("X"),  $P_x$  é a pressão parcial do gás, e  $K$  é a constante de Henry aplicável para um gás particular na temperatura especificada. Para concentração de gases em moles por litro e pressão do gás em atmosferas, as unidades de  $K$  são  $\text{mol} \times \text{L}^{-1} \times \text{atm}^{-1}$ . A constante  $K$  para o oxigênio dissolvido em água, a 25 °C é ( $K_{\text{O}_2} = 1,28 \times 10^{-3} \text{ mol} \times \text{L}^{-1} \times \text{atm}^{-1}$ ).

A solubilidade do oxigênio na água depende da temperatura da água, da pressão parcial do oxigênio, na atmosfera é o conteúdo de sais da água. Através da lei de Henry, tem-se que o cálculo da concentração de oxigênio dissolvido em água a 25 °C em equilíbrio com o ar na pressão atmosférica é apenas 8,32 mg/L.

Portanto, se processos que consomem oxigênio na água estão ocorrendo (por exemplo, oxidação de poluentes orgânicos), o nível de oxigênio dissolvido na água se aproximará de zero a menos que algum mecanismo eficiente de aeração da água seja operado, tal como um fluxo de ar turbulento, através de bombeamento. Este fenômeno de depleção da concentração de oxigênio na água tem causado a morte de peixes e outras espécies aquáticas.

### **Determinação do oxigênio dissolvido**

#### **a) Método iodométrico ou de Winkler**

Este método, conhecido também como método de Winkler modificado pela azida sódica, é um preciso e seguro procedimento titulométrico para análise de OD. O método consiste da adição inicial de sulfato manganoso e, em seguida, iodeto de potássio em meio fortemente alcalino de hidróxido de potássio. O sulfato manganoso reage com hidróxido de sódio para produzir um precipitado floculento branco de hidróxido manganoso, de acordo com a reação:



O precipitado de hidróxido manganoso é disperso uniformemente na amostra por agitação do frasco fechado, e o oxigênio dissolvido oxida rapidamente uma quantidade de hidróxido de manganês bivalente para outro hidróxido em que o estado de valência do manganês é +2, de coloração marrom:



Em seguida, adiciona-se  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , que solubiliza o precipitado, formando sulfato mangânico:



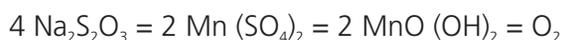
O sulfato mangânico formado libera iodo,  $\text{I}_2$ , na reação com o iodeto presente no reativo azida alcalino de iodeto de potássio:



O iodo formado é titulado com tiosulfato de sódio padrão, empregando-se uma solução de amido como indicador:



O iodo é estequiometricamente equivalente ao oxigênio dissolvido na amostra:



## Interferentes

As principais fontes de interferências na determinação do valor do OD são as seguintes:

- concentração de nitrito acima de 50 mg/l não causa interferência quando se usa o método modificado da azida sódica;
- concentração de íon férrico acima de 100 a 200 mg/l não causa interferência quando se usa uma solução de fluoreto de potássio, KF;
- presença de luz (produção de  $\text{O}_2$  pelas algas);
- pH, devendo estar na faixa de 6,8 a 7,3;

## Técnica de coleta e preservação

Tipo de frasco:

- vidro neutro, boca estreita, tampa esmerilhada, volume aproximado 300 ml, com selo d'água, sem "head space" (conforme figura).



Volume necessário para análise:

- o do frasco cheio

Preparação da amostra:

- adicionar à amostra coletada 2 ml de solução de sulfato manganoso e 2 ml de reagente alcali-iodeto azida, tendo o cuidado de imergir a ponta da pipeta no líquido do frasco.
- fechar bem, sem deixar bolhas de ar no interior e agitar.
- deixar o precipitado decantar até aproximadamente a metade do volume e agitar novamente.

Prazo para análise:

- 4 - 8 horas, após a coleta e preservação.

Material, equipamento e reagentes

- Bureta de 25 ml
- Balão volumétrico
- Pipetas graduadas e volumétricas
- Erlenmeyer
- Frasco de DBO de 300 ml

## Reagentes

Solução de Sulfato Manganoso

- Dissolver 480 g de  $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ou 364 g de  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , em água destilada, filtrar e diluir para 1000 mL.

### Solução de Alkali-Iodeto Azida

- Dissolver 500 g de NaOH (ou 700 g de KOH) e 135 g de NaI (ou 150 g de KI) em água destilada e diluir para 1000 mL

Na solução, adicionar 10g de Azida sódica ( $\text{NaN}_3$ ), dissolvidos em 40 ml de água destilada. Sais de Potássio e Sódio podem ser indiferentemente usados. Estes reagentes não devem dar coloração com a solução de amido, quando diluído e acidificado. Esta solução deve ser preparada em banho de gelo.

### Ácido Sulfúrico concentrado p.a.

A concentração do ácido é de 36. Por esta razão 1 ml é equivalente a cerca de 3 ml de reagente alcali-iodeto azida.

### Solução de Amido:

- Preparar uma emulsão de 6 g de amido de batata, ou 5 g de amido solúvel, num almofariz ou num bécher com uma pequena quantidade de água destilada. Colocar essa emulsão em 1 litro de água fervente, deixar por alguns minutos ferver e deixar em repouso por toda a noite, coberto. Usar o sobrenadante da solução. Esta solução deve ser conservada com 1,25 g de Ácido Salicílico para cada 1000 ml, ou pela adição de algumas gotas de Tolueno. Conservar em geladeira.

### Solução estoque de Tiosulfato de Sódio 0,1 N:

- Dissolver 24,82 g de Tiosulfato de Sódio penta Hidratado em água destilada fervida e resfriada e diluir para 1000 mL. Esta solução é conservada pela adição de 5 ml de clorofórmio ou 1,0g de NaOH por litro.

### Solução-padrão de Tiosulfato de Sódio 0,025 N:

Esta solução pode ser preparada das seguintes maneiras:

- a) diluindo 250 ml da solução estoque de tiosulfato 0,1 N a 1000 ml de água destilada.
- b) dissolvendo 6,205 g de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  em água destilada recentemente fervida e resfriada e diluir para 1000 ml. Esta

solução-padrão pode ser conservada pela adição de 5 ml de Clorofórmio ou 0,4 g de NaOH por litro. Esta solução contém exatamente 0,02 mg de OD por ml.

Solução-padrão de Dicromato de Potássio 0,025 N:

- Dissolver 1,226 g de  $K_2Cr_2O_7$ , previamente seco em estufa a  $103^\circ C$  por duas horas, em 1000 ml de água destilada.

Padronização do Tiosulfato de Sódio 0,025 N:

- Diluir 2 g de NaI em 100 ml de água destilada, em um Erlenmeyer.
- Adicionar 10 ml de Ácido Sulfúrico 1:9 ou 1 ml de ácido sulfúrico concentrado.
- Adicionar 5 ml da solução-padrão de dicromato de potássio 0,025 N.
- Tampar o frasco e deixá-lo em local escuro por 5 minutos.
- Adicionar 1 ml da Solução de Amido.
- Titular com solução de Tiosulfato de Sódio 0,025 N.
- Preservar com 0,4 g de NaOH p.a. por litro, guardar em frasco escuro.

$$N \text{ Tiosulfato} = \frac{0,025 \times 5}{VT}$$

### Procedimento para a determinação do OD

#### a) Método de Winkler

1. Colocar a amostra em frasco de DBO, enchendo-o até a borda sempre com o cuidado de não formar bolhas. Tampe-o logo em seguida;
2. Adicionar 2 ml de solução de sulfato de manganês, com pipeta graduada imersa dentro do frasco;
3. Com a mesma técnica, adicione 2 ml de solução de azida sódica;
4. Tampe o frasco e agite por inversões sucessivas até a homogeneização total;
5. Deixe precipitado formado, se existir  $O_2$  presente será castanho, atingir a metade do frasco e em seguida adicione 2 ml de ácido sulfúrico concentrado. Tampar o frasco e agitá-lo até a completa dissolução do precipitado;

6. Transferir 100 ml do conteúdo do frasco para um Erlenmeyer de 250 ml, através de uma pipeta volumétrica;
7. Adicionar 1 a 2 ml de solução indicadora de amido e titular imediatamente com a solução de tiosulfato de sódio padronizado. O ponto final da titulação é dado pelo primeiro desaparecimento da cor azul característica.

## Cálculos

$$\text{mg / l de OD} = \frac{V_1 \times N \times 8000}{V_2}$$

em que:  $V_1$  = ml da solução de Tiosulfato de Sódio usado na Titulação

$N$  = normalidade do Tiosulfato de Sódio

$V_2$  = volume da amostra utilizada, em ml

A Tabela 1 mostra a solubilidade do oxigênio em água a 760 mmHg

Tabela 1: Solubilidade do Oxigênio em água a 760 mmHg			
Temperatura (°C)	Oxigênio Dissolvido (mg/L)	Temperatura (°C)	Oxigênio Dissolvido (mg/L)
1	14,62	16	9,95
2	14,63	17	9,74
3	13,84	18	9,54
4	13,13	19	9,35
5	12,80	20	9,17
6	12,48	21	8,99
7	12,17	22	8,83
8	11,87	23	8,68
9	11,59	24	8,55
10	11,33	25	8,32
11	11,08	26	8,22
12	10,83	27	8,07
13	10,60	28	7,92
14	10,37	29	7,77
15	10,15		

## Atividades de aprendizagem

1. Para que os aspectos e procedimentos experimentais sejam bem assimilados, é importante compreender o significado dos termos seguintes Reação de oxirredução, estequiometria e titulações redox. Descreva cada um.



2. Qual a diferença entre iodimetria e iodometria? Em qual técnica, iodimetria ou iodometria, o indicador goma de amido não é adicionado até um pouco antes do ponto de equivalência? Por quê?
3. Pesquise um pouco sobre o complexo amido-iodo.

### Dicromatometria: determinação da demanda química do oxigênio (DQO)

Método do refluxo com dicromato em balão de fundo chato, titulando a amostra com sulfato ferroso amoniacal (SFA) na presença do indicador ferroin (Standard Methods 5220B)

O método de refluxo do dicromato corresponde a uma reação de oxidação da matéria orgânica e inorgânica da amostra por uma quantidade conhecida de dicromato de potássio em meio fortemente ácido e elevada temperatura na presença de um catalisador (o sulfato de prata) e sulfato de mercúrio como inibidor de cloretos. É usado o dicromato de potássio (cromo na forma de  $\text{Cr}^{6+}$ ) devido à sua forte capacidade oxidante, facilidade de manipulação e aplicabilidade, além de ser um padrão primário. A utilização de um catalisador, como o sulfato de prata, é necessária para tornar possível a oxidação de compostos alifáticos de cadeia reta.

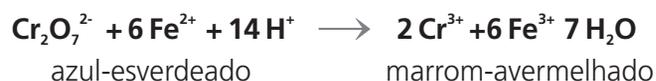
Após a oxidação da matéria orgânica presente, o excesso de dicromato é titulado com sulfato ferroso amoniacal. A quantidade de matéria orgânica oxidada é medida como equivalente de oxigênio, proporcional à quantidade de dicromato de potássio consumida.

As reações envolvidas são:

- oxidação da matéria orgânica



- Titulação do excesso de dicromato





Existem variações do método de acordo com a DQO. Assim, para amostras com DQO maior que 50 mg/l, utiliza-se oxidação por dicromato de potássio, aplicando-se em geral, para águas poluídas, efluentes industriais e domésticos. Para DQO baixas, utiliza-se também o procedimento da oxidação por dicromato de potássio com duas exceções: usa-se o padrão  $K_2Cr_2O_7$ , 0,025 N. Este procedimento é aplicado para águas brutas, de rios, represas e mananciais com baixo valor de concentração de poluição, e a efluente cuja DQO é da ordem de 5 - 50 mg/l.

## Interferentes

As principais interferências no método são:

- traços de matéria orgânica existentes na vidraria, os quais são eliminados, efetuando-se prova em branco;
- o sulfato de prata, utilizado como catalisador, pode reagir com cloretos, brometos, e iodetos produzindo precipitados, diminuindo sua ação catalítica. Para evitar a interferência, principalmente de cloretos, utiliza-se sulfato de mercúrio. A presença de cloretos só começa a ser prejudicial acima de 2000 mg/l.

## Amostragem

As amostras para esta análise devem estar bem homogêneas, principalmente aquelas que contenham muito sólidos sedimentáveis, como o caso dos esgotos, tornando-se necessário uma cuidadosa homogeneização antes de se tomar a alíquota adequada para análise. Desta forma, devem ser observados os seguintes itens:

- Tipo de frasco: polietileno, polipropileno ou vidro
- Volume necessário: 200 ml
- Preservação da amostra: adiciona-se ácido sulfúrico concentrado até pH 2, e refrigeração a 4°C
- Prazo de análise: 7 dias

## Material e equipamento

a) equipamento:

- Condensador tipo Friedrich, 24/40 (Figura)



- Balão de fundo chato de 250 ou 500 ml, 24/40
- Chapa aquecedora
- Balões volumétricos
- Pipetas volumétricas
- Bureta de 25 ml, com divisões de 0,1 ml
- Pérolas de vidro

#### **b) reagentes**

- ácido sulfúrico concentrado - sulfato de prata: dissolver 10,13 g de sulfato de prata ( $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ) em 1 litro de ácido sulfúrico concentrado. A dissolução completa do sulfato de prata demora cerca de 24 horas, por isso se deve estar sempre atento à necessidade de se fazer nova solução.
- solução de dicromato de potássio 0,25 N: dissolver 12,259 g de dicromato de potássio ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ), previamente seco em estufa a  $103^\circ\text{C}$  por 2 horas, em 500 ml de água destilada e completar o volume em balão volumétrico de 1 litro.
- indicador de ferroin: dissolver 1,485 g de 1,10 - fenantrolina mono-hidratada ( $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), juntamente com 0,695g de sulfato de ferro ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) em 50 ml de água destilada e diluir para 100 ml em balão volumétrico.
- solução de sulfato ferroso amoniacal (SFA) 0,25 N: dissolver 98 g de sulfato ferroso amoniacal,  $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , em água destilada. Adicionar 20 ml de ácido sulfúrico concentrado, deixar esfriar e completar o volume para 1 litro em balão volumétrico. Esta solução deve ser padronizada sempre que for utilizada.

Padronização do SFA: pipetar, com pipeta volumétrica, 5 ml de solução de dicromato de potássio 0,25 N em 100 ml de água destilada, acrescentando, com agitação, 15 ml de ácido sulfúrico concentrado. Deixar esfriar e titular com a solução de SFA preparada, utilizando o indicador de ferroin. A mudança para a cor castanha indica o final da titulação. A normalidade correta da solução de SFA é calculada por:

- sulfato de mercúrio: ( $\text{HgSO}_4$ )
- ácido sulfúrico concentrado

## Procedimento experimental

a) Determinação da DQO de uma amostra:

1. No balão de fundo chato, coloca-se 20 ml da amostra, ou uma porção diluída, aproximadamente 0,4g de sulfato de mercúrio e 10 ml de solução de dicromato de potássio. Ambos os volumes devem ser transferidos utilizando-se pipetas volumétricas;
2. Cuidadosamente, acrescentar 30 ml de ácido sulfúrico-sulfato de prata, sempre agitando o balão. Colocar algumas pérolas de vidro. Fazer um branco, utilizando, ao invés da amostra, 20 ml de água destilada;
3. Colocar os balões nas chapas aquecedoras, conectando-os aos condensadores. Deixar em refluxo por 2 horas, contadas a partir do início da fervura;
4. Depois de completadas as 2 horas, desligue as chapas. Aproximadamente 15 min, após cessada a ebulição, lavar os condensadores com água destilada. Colocar os balões em banho de gelo até que atinjam a temperatura ambiente;
5. Retire os balões dos condensadores e adicione em cada um 100 ml de água destilada;
6. Com SFA já padronizado, realiza-se a titulação da amostra e do branco. O indicador de ferroin só deve ser colocado momentos antes da titulação. O ponto final é uma mudança de cor de azul-esverdeado para marrom-avermelhado, apesar de que o azul-esverdeado possa reaparecer dentro de minutos.

## Cálculos

O valor da DQO para amostra analisada é calculado da seguinte forma:

$$\text{DQO (mgO}_2 \text{ / l)} = \frac{(A - B) \times C \times 8000}{20} \times F$$

onde:

A = volume da solução de SFA utilizada na titulação do branco, em ml

B = volume da solução de SFA utilizada na titulação da amostra, em ml

C = normalidade da solução de SFA (padronizada)

F = fator de diluição da amostra

#### 4.7.7 Volumetria de complexação: análise de dureza em águas

A titulometria com formação de complexos ou complexometria se baseia em reações que envolvem um íon metálico e um agente ligante com formação de um complexo suficientemente estável.

Apesar de existir um grande número de compostos usados na complexometria, os complexos formados com o ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) são um dos mais comuns, em que vários íons metálicos reagem estequiometricamente com o EDTA. Este é um ácido tetracarboxílico, possuindo quatro hidrogênios ionizáveis, sendo simplificada e representado por  $H_4Y$ . A reação com íon metálico pode ser genericamente representada por:



O EDTA na forma de ácido ou sal dissódico pode ser obtido em alto grau de pureza, podendo ser usado como padrão primário, porém, se necessário, pode ser padronizado contra solução padrão de zinco.

A solução aquosa de EDTA apresenta as espécies  $H_4Y$ ,  $H_3Y^{-}$ ,  $H_2Y^{2-}$ ,  $HY^{3-}$  e  $Y^{4-}$ , sendo que a forma predominante depende do pH. O EDTA é um ácido fraco para o qual  $pK_1 = 2,0$ ;  $pK_2 = 2,7$ ;  $pK_3 = 6,2$ ;  $pK_4 = 10,3$ . Estes valores demonstram claramente que os dois primeiros prótons são mais facilmente ionizáveis do que os outros dois restantes. Este reagente possui grande versatilidade que provém da sua potência como agente complexante e da disponibilidade de numerosos indicadores íon-metal, cada um efetivo em um intervalo limitado de pH.

A espécie complexante é  $Y^{4-}$ ; portanto é necessário um ajuste de pH, a fim de obter uma constante de formação condicional ( $K'$ ) favorável para o íon metálico em questão.

$$K' = K_{abs} \cdot 4$$

em que  $\alpha_4$  é a fração da espécie  $Y^{4-}$  em dado pH, e  $K_{abs}$  é a constante de formação absoluta do complexo formado por EDTA e o íon metálico.

### Preparação da solução de EDTA 0,02mol/L

O EDTA forma um complexo com quase todos os íons metálicos com carga positiva maior do que uma unidade, e mesmo metais alcalinos, como sódio e lítio. Os complexos são formados estequiometricamente e em quase todos os casos quase que instantaneamente. É interessante considerar a estabilidade dos complexos com o pH do meio, já que o EDTA pode complexar o íon  $H^+$ . Os complexos com metais bivalentes são estáveis em meio amoniacal, mas tendem a ionizar em meio ácido. O EDTA pode ser obtido na forma do ácido propriamente dito ou na forma de sal dissódico dihidratado. As duas formas possuem alta massa molar, mas o sal dissódico tem a vantagem de ser mais facilmente solúvel em água. Algumas aplicações importantes do EDTA são as determinações de dureza de água, de cálcio em leite e magnésio em calcário.

### Procedimento

Pesar 1,8612g (até  $\pm 0,1$ mg) de sal dissódico (designado por  $Na_2H_{14}N_2O_8 \cdot 2H_2O$ ), seco a 70-80°C por duas horas numa estufa. As duas moléculas de água de hidratação permanecem intactas nestas condições de secagem.

Transfere-se quantitativamente a amostra pesada para um balão volumétrico de 250mL. Adiciona-se cerca de 200mL de água deionizada, agita-se até dissolver totalmente o sal e depois dilui-se até a marca. Esta solução deve preferencialmente ser armazenada em frasco plástico e pode, nestas condições, ser considerada um padrão primário. A partir da massa pesada, calcula-se a concentração exata da solução de EDTA em mol/L.

Massa molar do EDTA: 372,24g

Preparação do tampão pH = 10 ( $NH_3/NH_4Cl$ )

Dissolver 65g de  $NH_4Cl$  em água, adicionar 570mL de uma solução de  $NH_3$  concentrado e diluir para 1 litro. Este tampão é mais bem armazenado em frasco de polietileno para evitar a passagem de íons metálicos do vidro para a solução-tampão.

### Determinação da dureza em água

O índice de dureza da água é um dado muito importante usado e para avaliar

sua qualidade. Denomina-se dureza total a soma das durezas individuais atribuídas à presença de íons cálcio e magnésio. A composição química da água e, portanto, a sua dureza, dependem em grande parte do solo da qual procede. Assim, águas brandas são encontradas em solos basálticos, areníferos e graníticos, ao passo que águas que procedem de solos calcários apresentam freqüentemente durezas elevadas.

Numerosos processos industriais, tais como fábricas de cerveja, conserva, de papel e celulose, e muitas outras, requerem água branda. Para o caso de lavanderias as águas duras ocasionam elevado consumo de sabão (em consequência da formação de sabões insolúveis de cálcio e magnésio) e resultam em danos para tecidos. Também é importante considerar que as águas duras formam crostas em caldeiras de vapor, ocasionando com isso elevada perda de calor e podendo provocar explosões, devido ao aumento da pressão interna. Mediante controle periódico com titulações com o EDTA, é possível garantir segurança para estas instalações. A Portaria 1.469/00 do Ministério da Saúde estipula em 500mg/L de  $\text{CaCO}_3$  o limite máximo permitido para dureza total.

## **Método**

O processo consiste na titulação da dureza com uma solução-padrão de ácido etilendiaminotetracético (EDTA), que forma íons complexos muito estáveis com o cálcio e magnésio ou outros íons responsáveis pela dureza. Ao adicionar o Negro de Eriocromo T à uma amostra que tenha dureza, formar-se-á um íon complexo fraco de cor violeta. Durante a titulação, todos os íons que dão dureza são complexados pelo EDTA, rompendo-se a ligação com o Negro de Eriocromo T, em função de o EDTA formar um complexo mais estável com os íons causadores da dureza. Este mecanismo libera aos poucos o Negro de Eriocromo e, no fim da reação, verifica-se a troca da cor para o azul. O meio é fortemente tamponado, pois, em pHs mais baixos o EDTA é protonado em vez de complexar com o cálcio e o magnésio.

## **Procedimento**

Transferir uma alíquota de 50mL de amostra para um erlenmeyer de 250mL, adicionar 1mL de solução tampão pH 10 e, a seguir, 5gotas do indicador Negro de Eriocromo T. O tampão deve ser adicionado antes do indicador de modo que pequenas quantidades de ferro presentes na amostra precipitem na forma de hidróxido de ferro, impedindo sua reação com o indicador. Titula-se a alíquota com EDTA 0,02mol/L até a mudança de cor de vermelho-vinho para azul puro.

A reação, e conseqüentemente a mudança de cor, é lenta próximo do ponto final, e por esta razão, o titulante deve ser adicionado gota a gota e com vigorosa agitação.

Calcular a dureza da água e dar o resultado na forma de  $\text{CaCO}_3$ , para cada alíquota analisada, sendo a massa molar do  $\text{CaCO}_3$  igual a 100,09g/mol.

### Cálculo

$$\text{mg/L CaCO}_3 = \frac{[\text{EDTA}] \cdot V_{\text{EDTA}} (\text{mL}) \cdot 100,09}{0,05}$$

Classificação da água conforme sua dureza, em mg/L $\text{CaCO}_3$	
0 - 75mg/L	Mole (soft)
75 - 150mg/L	Moderada
150 - 300mg/L	Dura (hard)
Acima de 350mg/L	Muito dura

## 4.7.8 Volumetria ácido base: análise de nitrogênio total pelo método de digestão semimicro Kjeldahl, destilação a vapor e titulação

### Princípio do método

A determinação do nitrogênio total (NT) proposta por Kjeldahl em 1883, ainda é muito usada por ser uma técnica confiável, com rotinas bem estabelecidas e ao longo do tempo permaneceu praticamente inalterada, com poucas modificações (Vogel, 1992). Esta técnica possibilita a determinação indireta de proteínas em várias amostras biológicas, assim como o nitrogênio em plantas para a avaliação do estado nutricional.

O método é baseado na decomposição da matéria orgânica através da digestão da amostra a 400°C com ácido sulfúrico concentrado, em presença de sulfato de cobre como catalisador que acelera a oxidação da matéria orgânica. O nitrogênio presente na solução ácida resultante é determinado por destilação por arraste de vapor, seguida de titulação com ácido diluído.

As reações químicas que se passam durante o processo da determinação dos compostos nitrogenados podem ser assim resumidas (Silva, 1990).

## Digestão

O carbono contido na matéria orgânica é oxidado e o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) se desprende. Durante o processo da digestão (Figura 19A), a solução passa de uma coloração escura (preto) para um verde-claro (Figura 19B).

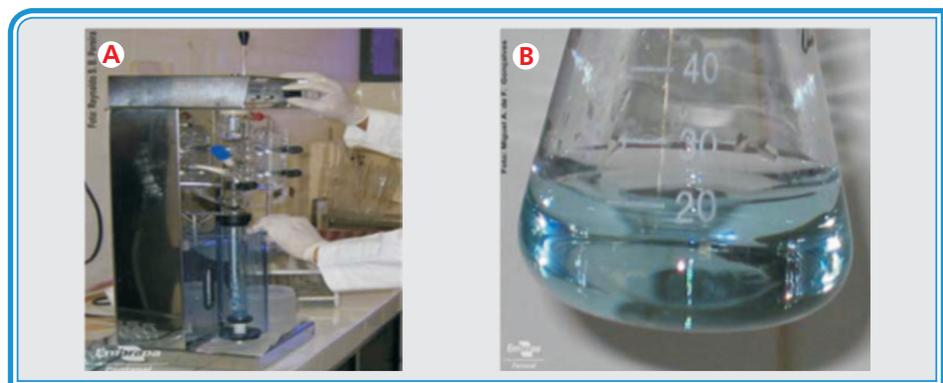


**Figura 19: Bloco digestor para análise de N total (a) e a coloração da solução digestora (sulfúrica) antes e depois da digestão (b).** Fonte: Embrapa Pantanal, 2006

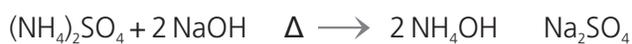
Além dos agrupamentos protéicos, existe o nitrogênio sob a forma de amina, amida e nitrila, que é transformado em amônia ( $\text{NH}_3$ ), a qual reage com o  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , formando o sulfato de amônio ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ) conforme mostrado nas reações durante a digestão, e esse, ao esfriar, forma cristais.

## Destilação

Após a digestão se inicia o processo de destilação (Figura 20A) que pode ser feita por aquecimento direto ou por arraste de vapor. O sulfato de amônio é tratado com hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ), em excesso, ocorrendo a liberação de amônia, conforme as reações:



**Figura 20: (A) Processo de destilação. (B) Formação do borato de amônio.** Fonte: Embrapa Pantanal, 2006



Ao se adicionar o hidróxido de sódio, devem-se utilizar algumas gotas de solução indicadora, no destilador, para garantir um ligeiro excesso de base. A amônia que desprende na reação é coletada num frasco contendo ácido bórico ( $H_3BO_3$ ) com o indicador previamente adaptado ao conjunto da destilação.

Considera-se terminado o processo, quando toda a amônia já se desprende. A solução com ácido bórico, com o indicador que no início apresentava coloração rósea, adquire a cor azulada (Figura 20B) à medida que vai se formando o borato de amônio ( $NH_4H_2BO_3$ ), conforme a reação:



### Titulação

A última etapa do processo corresponde a titulação (Figura 21A). O borato de amônio é titulado com uma solução padrão de ácido clorídrico (HCl) de título conhecido até a viragem do indicador (Figura 21B), conforme a reação:



**Figura 21. (A) Titulação para a determinação da dosagem de nitrogênio. (B) Viragem na titulação para a determinação da dosagem de nitrogênio total.**

Fonte: Embrapa Pantanal, 2006

Preparo das amostras:

Material necessário para amostras sólidas: adubos orgânicos

- Estufa de circulação forçada de ar a  $65^\circ C$ ;

- Moinho tipo Wiley, com peneira < 60 mesh;
- Aspirador de pó;
- Saco de papel para acondicionar 5 g ( tipo saco de pipoca).

## Procedimento

Identificar as amostras numericamente sem falhas e sem utilização de letras

- Secar a amostra em estufa com circulação forçada a 65°C, até atingir massa constante.
- Moer, deixando a amostra bem fina e homogeneizada.
- Encher o(s) saco(s) em quantidade de amostra não mais que 5 g.
- Fechar o(s) saco(s), evitando grampos desnecessários (no máximo, três grampos).

Material necessário

Reagentes e soluções

- Sulfato de potássio;
- Sulfato de cobre;
- Selênio;
- Ácido sulfúrico concentrado ( $H_2SO_4$ );
- Octanol P.A.;
- Substância com concentração de N conhecida (padrão);
- Ácido bórico 1% (100g de  $H_3BO_4$  P.A. em 10 litros de água destilada);
- Indicadores: vermelho de metila (70 mg) e verde de bromocresol (100 mg), ambos dissolvidos em 200 ml de metanol;
- $H_2SO_4$  1N (Diluir 29 ml do ácido sulfúrico concentrado para um volume final de 1 litro com água destilada);
- NaOH 40% (2 kg do produto P.A. em 5 litros de água destilada);
- Água destilada;
- THAM (tris – hidróxi – amino - metano): Preparar uma solução 0,0300N (3,6342 g/l);
- Solução de sulfato de amônio (1 mgN/5 ml): 0,942 g/l de sulfato de amônio.
- Acido acético 15 %.

## Equipamentos e vidraria

- Balança (0,001g);
- Capela com exaustor, preparada para vapores ácidos;
- Bloco digestor com suporte para tubos (de preferência 40 tubos);
- Bureta de precisão (0,01 ml);
- Destilador de nitrogênio semimicro Kjeldahl;
- Erlenmeyer (125 ml);
- Balões para preparação de soluções (200 ml, 500 ml, 1000 ml,);
- Pipetas volumétricas (2 e 5 ml);
- Tubos de digestão (com dimensões adequadas para o sistema de destilação à vapor);
- Proveta (100 ml);
- Medida de 1,1g para a mistura catalizadora

## Preparo da mistura catalizadora para digestão

- Moer, finamente, 100 g de sulfato de potássio, 10 g de sulfato de cobre e 1g de selênio (< 100 mesh).
- Misturar os três reagentes.

## Preparação da solução ácido bórico/indicador para uso na destilação

- Adicionar 200 ml da solução de indicadores a 10 litros de solução de ácido bórico 1%. Caso seja necessário, adicionar gotas de NaOH (0,1 M) de forma a obter uma solução cor violeta. Neste ponto, o pH da solução está muito próximo do ponto de viragem de cor do indicador, ou seja, mínimas quantidades de amônia que chegarem à solução, alterarão significativamente a cor da solução para verde-azulado (típica do indicador verde de bromocresol em meio alcalino).

## Preparação da solução de ácido sulfúrico para titulação

- A escolha da concentração de ácido a ser preparada para titulação das amostras é baseada na provável concentração de N da amostra digerida.
- Recomenda-se uma concentração de ácido sulfúrico que condicione ao uso de cerca de 10 ml na titulação da amostra.
- Fazer um pequeno ensaio com a seguinte fórmula:  $N_{ac} =$

$0,00007144 \times \%N \text{ (g/100g ou g/100ml)} \times \text{Pam (mg)}$  (ou Vam, em ml), em que Nac é a normalidade do ácido a ser usado, %N é o teor de N do material a ser analisado, Pam é o peso da amostra digerida, ou no caso da solução (Vam), o volume digerido. A mínima concentração de ácido que deve ser usada para que a visualização da mudança de cor do indicador seja fácil, é de 0,005N.

#### Padronização do ácido sulfúrico para titulação

- Em 3 erlenmeyers de 125 ml, colocar 10 ml da solução de ácido bórico/indicador e um volume conhecido da solução de THAM.
- O volume a ser colocado é dependente da concentração de ácido escolhida para a titulação (normalmente, utilizam-se 5 ml de THAM para solução ácida com concentração superior a 0,02N, e 2 ml para soluções entre 0,005 e 0,02N).
- Em seguida, proceder à titulação com uma bureta graduada ou automática (0,01ml).

A concentração do ácido padronizado é calculada através da fórmula:

$$N_{ac} = N_{THAM} \times V_{THAM} / V_{ac},$$

onde Nac e Vac são a normalidade do ácido e o volume do ácido gasto na titulação do THAM, cuja normalidade e volume usados são expressos como NTHAM e VTHAM.

### **Procedimento experimental**

#### 1ª etapa: digestão da amostra

- Pesar entre 100 e 200 mg de amostra do resíduo orgânico (seco em estufa a 65°C e finamente moído).
- Colocar a amostra no tubo de digestão. A quantidade de amostra a ser usada depende do teor de N da amostra. Porém, deve ser suficiente para gerar menos equivalentes de  $\text{NH}_4^+$  do que o existente como ácido bórico.
- No caso de soluções (efluentes líquidos), adicionar não mais do que 20 ml da solução. Da mesma forma, o volume a ser usado irá depender da concentração de N esperada. Para as

amostras do resíduo orgânico, adicionar ao tubo de digestão, uma medida da mistura catalizadora e 5 ml de ácido sulfúrico concentrado.

- No caso do solo e de material que apresentem alto teor de matéria orgânica (ou seja, uma matriz rica em substâncias orgânicas), adicionar 4 ou 5 ml de ácido sulfúrico e 3 a 4 gotas de octanol (evita que ocorra a formação de espuma).
- Reservar 2 tubos para o branco (somente mistura catalizadora e ácido sulfúrico) e 2 tubos para um padrão interno, que pode ser um solo finamente moído, ou um tecido de planta, ou uma solução de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , dependendo do que está sendo analisado, cujo conteúdo de N é conhecido.

**Obs 2.:** Lembre-se que o padrão deve ter uma concentração de N, próxima ao do material a ser analisado.

- Levantar os tubos ao bloco digestor, dentro de uma capela de exaustão, e iniciar a digestão elevando a temperatura para  $150^\circ\text{C}$ , por uma hora. No caso dos material rico em matéria orgânica, manter a  $70^\circ\text{C}$  por 3 horas e, então,  $150^\circ\text{C}$  por 1 hora e meia.
- Em seguida, passar a temperatura para  $300^\circ\text{C}$  e aguardar até que a solução fique incolor, isto pode levar de 3 a 4 horas, (normalmente a digestão de amostras de solo é mais demorada). Desligar o bloco e deixar esfriar.

### Procedimento de destilação

- Conferir o volume dos reservatórios de água destilada e hidróxido de sódio (40%) do destilador de nitrogênio.
- Ligar a torneira que fornece água ao condensador.

Colocar 1° ml do indicador ácido bórico em erlenmeyer.

- Ligar o aparelho.

Levantar a proteção da câmara onde se processa a destilação e, inicialmente, colocar um tubo com 5 ml de água destilada. Repetir este passo por três vezes.

- Prosseguir com a destilação do padrão de sulfato de amônio (pipetar volumetricamente 5 ml da solução 1 mgN/5ml).

## Titulação

Destilando o branco e o padrão conhecido, faz-se a titulação com o ácido sulfúrico padronizado.

A partir daí, o volume mostrado de ácido gasto nas titulações estará sempre descontado do título para água destilada.

Calcula-se a quantidade de N recuperado usando-se a equação:

$$\text{mg N} = \text{Vac} \times 14 \times \text{Nac},$$

em que Vac e Nac são o mesmo referido em outro passo.

Nac e Vac são a normalidade do ácido e o volume do ácido gasto

- A partir deste procedimento, avaliar o funcionamento do aparelho. Caso a recuperação de N da solução padrão seja inferior a 98%, ou superior a 102%, não proceder com a análise e solicitar o apoio do técnico responsável, supervisor ou pesquisador responsável pelo laboratório.
- Uma vez feita esta avaliação preliminar, iniciar a análise dos brancos digeridos (destilação e titulação).
- Fazer a análise da solução-padrão digerida. O teor de N da amostra é obtido com a seguinte relação:

$$\%N = (\text{Vac} \times 14 \times \text{Nac}) \times 100/\text{Pa},$$

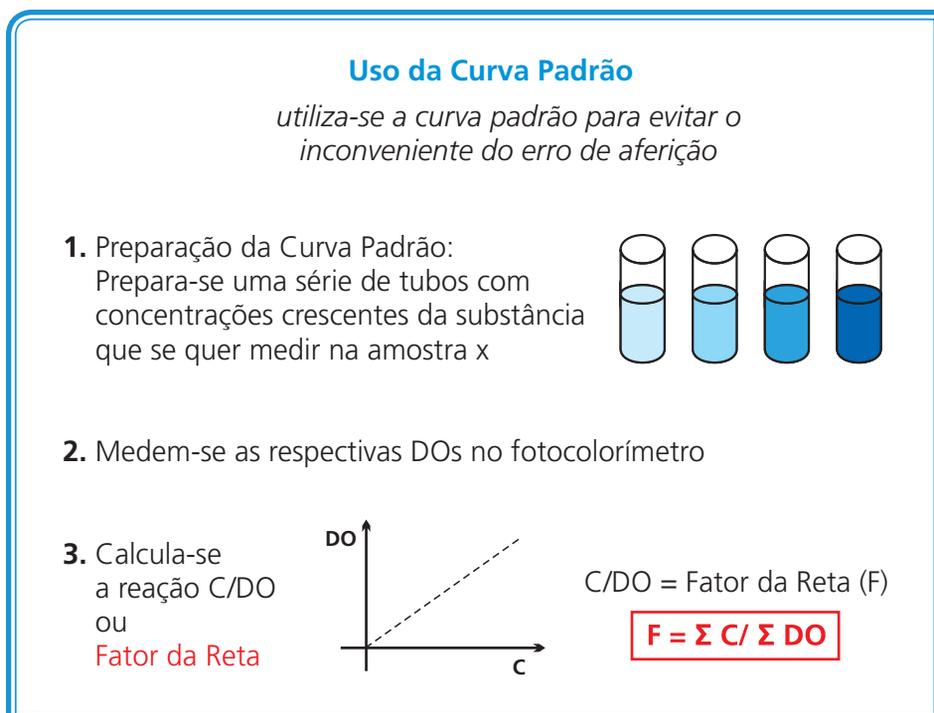
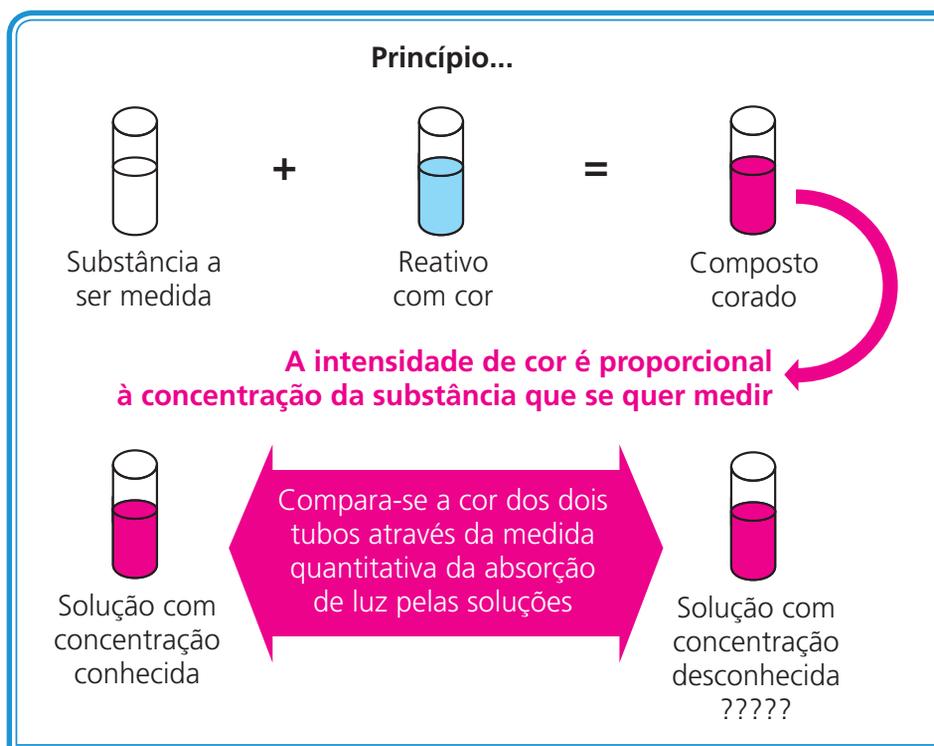
em que Pa é o peso da amostra digerida em miligramas.

Caso o teor de N do padrão encontrado seja diferente em mais do que 5% em relação ao valor nominal dele, recomenda-se repetir todo o processo de digestão e destilação das amostras.

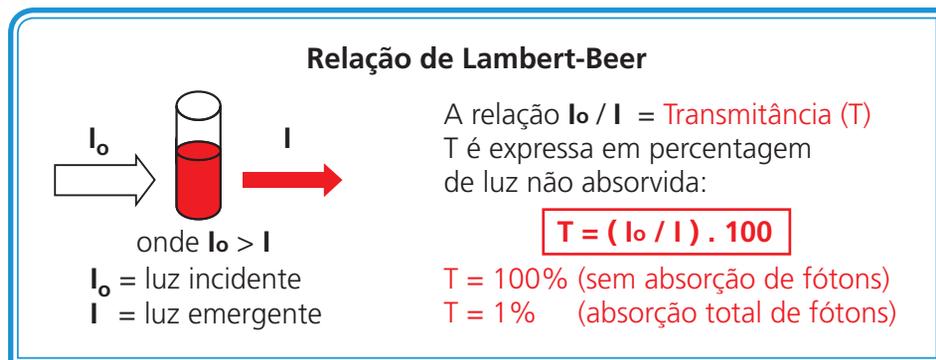
- Após a análise de todas as amostras, fazer uma limpeza do sistema com ácido acético 15%.

### 4.7.8 Espectrofotometria (absorciometria, colorimetria)

A variação da intensidade da cor de um sistema, com a mudança de concentração de um de seus componentes, forma a base do que o químico chama, comumente, *análise colorimétrica*. A cor é, usualmente, devida à formação de um composto colorido pela adição de um reagente apropriado ou pode ser inerente do composto.



À colorimetria concerne a determinação da concentração de uma substância pela medida da absorção relativa da luz, correspondente à absorção da concentração conhecida da substância.



Na *colorimetria visual*, usa-se, geralmente, como fonte de luz, luz branca natural ou artificial, e as determinações são comumente feitas com instrumentos simples, chamados *colorímetros* ou comparadores de cor. Quando se substitui o olho humano por uma célula fotoelétrica como detector (eliminando assim grandemente os erros devidos às características pessoais de cada observador), o instrumento passa ser designado como *colorímetro fotoelétrico*. Este é usualmente empregado com luz contida num intervalo relativamente estreito de comprimentos de onda obtidos pela passagem de luz branca através de *filtros*, material na forma de placas coloridas de vidro, gelatina, etc. que transmitem somente a região espectral limitada de interesse; o nome *fotômetro de filtro* é, por vezes, aplicado a estes aparelhos.

Na *análise espectrofotométrica* é usada uma fonte de radiação que permite estender o trabalho à região do ultravioleta do espectro.

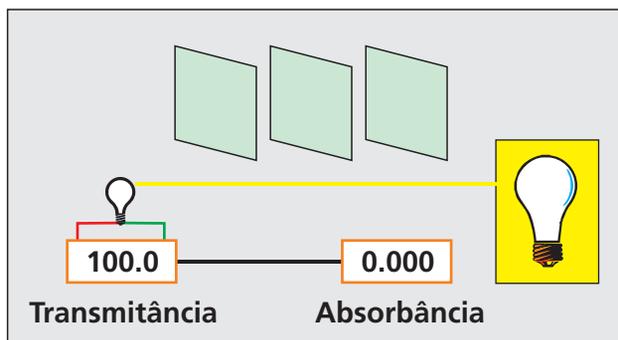
A *absorciometria* é um método fotométrico baseado na propriedade que têm muitas espécies iônicas ou moleculares de absorver vibrações de certos comprimentos de onda relacionado com a estrutura da espécie envolvida na medida. A *absorciometria*, portanto, é um método da análise quantitativa.

A absorção não é diretamente mensurável, mas ela determina uma atenuação da radiação transmitida, que pode ser medida e relacionada com a concentração da espécie absorvente. Quando se passa um feixe de radiação *monocromática* através de uma solução com uma espécie absorvente, uma parte da energia radiante é absorvida, a parte restante atravessa o meio. Chama-se de potência radiante a quantidade de energia transportada por segundo através de uma unidade de seção transversal. A razão entre potência da radiação transmitida  $P$  e a potência da radiação incidente  $P_0$  é denominada de transmitância  $T$ , assim:

$$T = P / P_0$$

A transmitância, portanto, representa a fração da potência da radiação incidente que é transmitida pela solução.

**Transmitância** é a porcentagem de luz emitida, enquanto que **absorbância** é a quantidade de luz absorvida



### Relação de Lambert-Beer

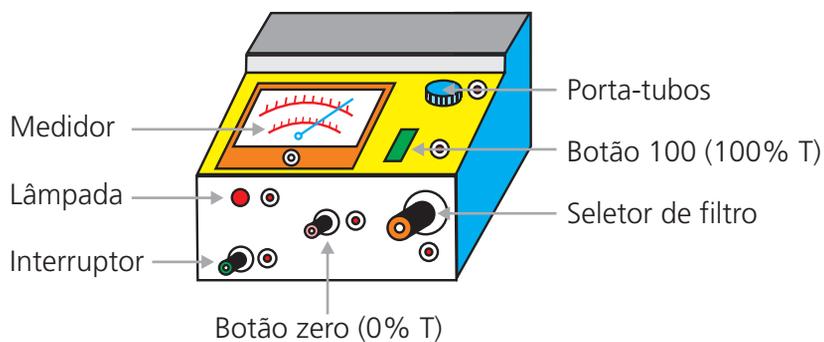
Mede-se a **Intensidade de cor** (absorção ou transmissão da luz) em determinado  $\lambda$

Utiliza-se instrumentos classificados como:

**Fotômetros:** utilizam um conjunto de filtros de uma região descontínua do espectro, que deixam passar a luz de uma determinada cor.

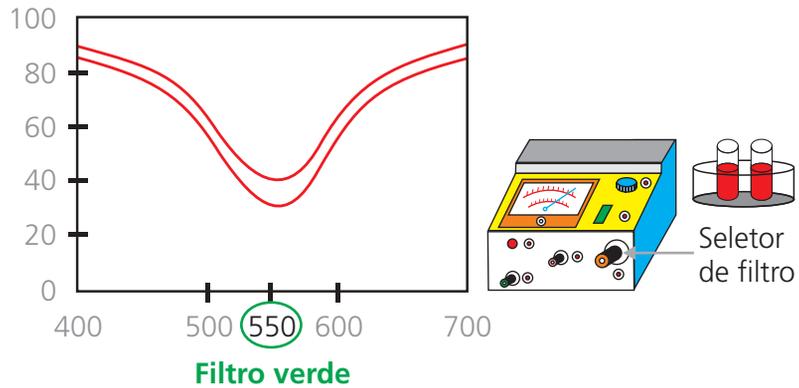
**Espectrofotômetros:** podem decompor a luz em seu espectro completo (setores de comprimento de onda).

### Esquema de um Fotocolorímetro



### Seleção do $\lambda$ Adequado

A absorvibilidade de um determinado elétron depende da estrutura molecular. Desta forma, uma substância pode ser caracterizada individualmente, medindo-se a sua  $\lambda$  crescente dentro de espectro de absorção.

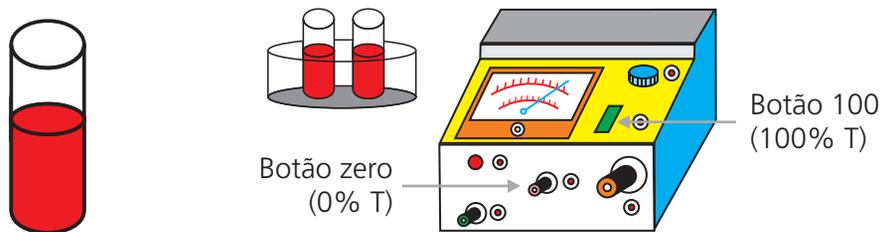


### Preparação do Tubo Branco

O tubo "branco" contém todos os reativos menos a substância a ser dosada (concentração zero).

Ele é fundamental para o ajuste do fotômetro em DO = zero e T = 100%, ou seja, ele elimina a interferência indesejável de outros componentes da solução.

Este ajuste deve ser feito antes de qualquer medida no fotômetro.



Em geral, os métodos absorciométricos são mais simples e rápidos do que os métodos gravimétricos e volumétricos. Muitas substâncias absorvem fortemente radiações visíveis ou ultravioleta, de modo que a absorciometria é muito conveniente para determinações de pequenas quantidades.

A lei que rege a espectrofotometria (absorciometria) é a *Lei de Beer*, ela a

mesma estabelece a relação entre transmitância (ou absorvância) e a concentração da espécie absorvente.

A lei de Beer:  $\log P_0 / P = -\log T = A = a \cdot b \cdot c$

em que:

$P_0$  = potência incidente;  $P$  = potência transmitida;  $T$  = transmitância;  $A$  = absorvância;  $a$  = absorvância específica;  $b$  = espessura da célula (comprimento do percurso óptico);  $c$  = concentração em moles/L da substância absorvente.

### **Determinação de fósforo total-método espectrofotométrico do ácido ascórbico**

Fosfatos são compostos que possuem o fósforo (P) em sua estrutura molecular. O fósforo ocorre em águas naturais e em efluentes domésticos e industriais, quase exclusivamente na forma de fosfatos. Estes são classificados como ortofosfatos, fosfatos condensados (piro-, meta- e outros polifosfatos) e fosfatos orgânicos. As formas podem estar solubilizadas, em partículas, ou em corpos de organismos aquáticos.

O fósforo, na água, apresenta-se principalmente na forma de ortofosfatos, que estão diretamente disponíveis para o metabolismo biológico sem necessidade de conversão a formas mais simples. Entre os principais ortofosfatos, tem-se  $PO_4^{2-}$ ,  $HPO_4^{2-}$ ,  $H_2PO_4^-$  e  $H_3PO_4$ .

### **Interferentes**

- cor e turbidez elevada, embora minimizada com o uso de prova em branco.
- cromo hexavalente e nitrito levam a resultados 3% mais baixos quando presentes em concentração da ordem de 1mg/L e 10-15% mais baixos quando em concentração de 10mg/L.
- arsenatos devido à produção de cor azul, semelhante a produzida pelo fósforo.

### **Técnicas de Coleta**

- tipo de frasco: vidro
- lavar o frasco de coleta com ácido nítrico 1:1

- volume necessário: 1000 mL
- preservação da amostra: refrigerar a 4°C.
- prazo para análise: 48 horas

## Material e Reagentes

### a) equipamentos

- bloco digestor;
- espectrofotômetro, comprimento de onda igual a 880 nm ou 700 nm;
- micropipetadores (0,1; 0,5 e 1,0 mL).

### b) vidraria

- erlenmeyer;
- bécher;
- provetas;
- balões volumétricos;
- pipetas volumétricas;
- pipeta graduada;
- funil;
- pérolas de vidro;
- tubo macro;
- pisseta.

### c) reagentes

- ácido sulfúrico 5 N (sol. A);
- tartarato misto de antimônio e potássio hemihidratado: 1,3715 g de  $K(SbO)C_4H_4O_6 \cdot 1/2H_2O$  p/ 500 mL (sol. B);
- mobilidato de amônio: 20 g de  $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4.H_2O$  p/ 500ml (Sol. C);
- ácido ascórbico 0,01M, 1,76 g p/ 100 mL (Sol. D);
- solução desenvolvedora de cor: misturar 50 mL sol. A + 5mL sol. B + 15mL sol. C + 30mL sol. D. Esta solução é estável por 4 horas;
- persulfato de amônio;
- hidróxido de sódio, NaOH, 1N,

- solução fenolftaleína,
- solução estoque de fósforo: pesar 219,5 mg de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  anidro e diluir para 1 L com água destilada em balão volumétrico.

## Procedimento Experimental

Lavar toda vidraria a ser usada para determinação de P com ácido clorídrico 1.1



### a) Digestão da amostra

- pipetar 50 mL da amostra e transferir para um tubo macro;
- adicionar 1 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  conc.;
- adicionar 5 mL de  $\text{HNO}_3$ ;
- evar ao bloco digestor por 1 hora a 105 °C;
- esfriar a temperatura ambiente;
- adicionar 3 gotas de fenolftaleína e neutralizar com NaOH 1N;
- passar para um balão de 100 mL;
- medir 25 ml de amostra com uma pipeta, adicionar 8 mL da solução desenvolvedora de cor e fazer a leitura em espectrofotômetro a 880 nm ou em espectrocolorímetro a 700 nm num período compreendido entre 10 e 30 minutos.
- deverá ser efetuada uma prova em branco, com água destilada deionizada para diminuir erros e para zerar o equipamento.

### b) preparação dos padrões

Solução-estoque – 50 mg/L (pesar 219,5mg de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  anidro para 1000mL).

Para o preparo da solução-estoque dissolver 219,5mg de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  anidro seco a 150° C em água deionizada ou destilada. Transfira quantitativamente para balão volumétrico de 1000mL; completar o volume com água deionizada ou destilada.

Solução-padrão de fósforo para a curva de calibração

Prepara-se uma série de soluções com concentração conhecida crescente da substância que se requer medir (no caso o fósforo) na amostra (foram propostas soluções de concentração na faixa de 0,10 a 1,50 mg/L, as quais constam na coluna concentração desejada da Tabela apresentada a seguir.

Tabela 1: Exemplo de curva de calibração de soluções-padrão de fósforo				
Solução-estoque (mg/L)	Concentração desejada (mg/L)	Alíquota (mL)	Volume do balão (mL)	Absorbância
50	0,10	0,20	100	a obter
50	0,40	0,80	100	«
50	0,70	1,40	100	«
50	0,90	1,80	100	«
50	1,20	2,40	100	«
50	1,50	3,00	100	«

Os dados obtidos da curva-padrão deverão ser utilizados para fazer o gráfico na forma de concentração *versus* absorbância, conforme a Tabela 1.

Construir uma curva de calibração (absorbância versus mg/L de P em  $\text{PO}_4^{3-}$ -, utilizando-se o programa Excell.

Fazer cálculo estatístico para verificar concordância entre concentração *versus* absorbância

### Cálculos

$$\text{mg/L de P} = \text{mgPO}_4^{3-} \text{ em P} \times V / V_{\text{am}} \times 1000$$

em que: **mgPO<sub>4</sub><sup>3-</sup>** - em P é obtido da curva-padrão

V = volume usual de amostra, em mL

V<sub>am</sub> = volume de amostra empregado, em mL.

O resultado é expresso com 2 casas decimais.

## Referências

BACCAN, N.; ANDRADE, J. C. ; GODINHO, O. E. S.; BARONE, J. S. *Química Analítica Quantitativa Elementar*, 2. ed. Campinas, SP.: UNICAMP, 1995.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. *Fundamentos de Química Analítica*. Tradução Marco Tadeu Grassi. Revisão Técnica Célio Pasquini. São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 2006.

Souza, H. B., Derísio, J. C. *Guia de Coleta e Preservação de Amostras de Água*. São Paulo: CETESB, 1987.

NBR 9898 - Preservação e Técnicas de Amostragem de Efluentes Líquidos e Corpos Receptores, ABNT.

Procedimentos Técnicos, PT-0169-DEA, PT-0172-DEA e PT-0174-DEA, DEPAM/IAP.

## Gabarito

### Aula 3

Ex 9

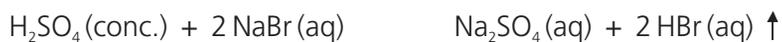
- a) íons
- b) nitratos/sulfetos (vide Tabela 6).
- c) Solúveis/água/ nitrato de sódio (pode ser exemplificado outros solúveis)/ pequena/uniidos.
- d)  $X^+B^-$ ,  $XB$  / precipitado / precipitação

Ex 12- Prático

- a) nitrato de prata e tiocianato de potássio  
 $AgNO_3(aq) + KSCN(aq) \rightarrow KNO_3(aq) + AgSCN(s) \downarrow$
- b) nitrato de prata e cromato de potássio  
 $2AgNO_3(aq) + K_2CrO_4(aq) \rightarrow 2KNO_3(aq) + Ag_2CrO_4(s) \downarrow$
- c) nitrato de prata e hidróxido de sódio  
 $AgNO_3(aq) + NaOH(aq) \rightarrow KNO_3(aq) + AgOH$   
 $2AgOH(aq) \rightarrow Ag_2O(s) + H_2O \downarrow$
- d) Nitrato de prata e brometo de potássio  
 $AgNO_3(aq) + KBr(aq) \rightarrow KNO_3(aq) + AgBr(s) \downarrow$
- e) Nitrato de prata e fluoreto de sódio  
 $AgNO_3(aq) + NaF(aq) \rightarrow KNO_3(aq) + AgF(s) \downarrow$
- f) Nitrato de prata e sulfeto de sódio  
 $AgNO_3(aq) + Na_2S(aq) \rightarrow KNO_3(aq) + Ag_2S(s) \downarrow$
- g) ácido sulfúrico conc. e carbonato de sódio  
 $H_2SO_4(conc.) + Na_2CO_3(aq) \rightarrow Na_2SO_4(aq) + H_2CO_3$   
 $H_2CO_3 \rightarrow H_2O + CO_2(g) \uparrow$
- h) ácido sulfúrico conc. e acetato de sódio  
 $H_2SO_4(conc.) + 2CH_3COONa(aq) \rightarrow Na_2SO_4(aq) + 2CH_3COOH(aq) \uparrow$
- i) ácido sulfúrico conc. e cloreto de sódio  
 $H_2SO_4(conc.) + 2NaCl(aq) \rightarrow Na_2SO_4(aq) + 2HCl(aq) \uparrow$
- j) ácido sulfúrico conc. e iodeto de sódio  
(CUIDADO A REAÇÃO PRODUZ PRODUTO TÓXICO)  
 $H_2SO_4(conc.) + 2NaI(aq) \rightarrow Na_2SO_4(aq) + 2HI(aq) \uparrow$

**k)** ácido sulfúrico conc. e brometo de sódio

(CUIDADO A REAÇÃO PRODUZ PRODUTO TÓXICO)



**l)** ácido sulfúrico conc. e sulfeto de sódio

(CUIDADO A REAÇÃO PRODUZ PRODUTO TÓXICO)



**m)** ácido sulfúrico com nitrato de cálcio



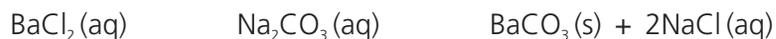
**n)** ácido sulfúrico com nitrato de estrôncio



**o)** ácido sulfúrico com nitrato de bário.



**p)** Cloreto de bário com carbonato de sódio



**q)** Cloreto de bário com sulfato de sódio



**PROF.<sup>A</sup> DARLENE LOPES DO AMARAL OLIVEIRA** é natural de Catanduva, Estado de São Paulo, filha de Luis Carlos do Amaral e de Maria Lopes do Amaral. Em 1982, diploma-se em Bacharel em Química com Atribuições Tecnológicas, pelo Instituto de Química de Araraquara, da Universidade Julio de Mesquita Filho, UNESP. Neste mesmo ano inicia sua vida profissional no Colégio Estadual Nicola Mastrocola em Catanduva e na indústria de detergentes Mustang Marcos de Camargo Farias, onde atua na área de controle de qualidade de matérias primas e produtos acabados. Em outubro de 1987 integra-se ao laboratório de solos do Instituto Agrônomo do Paraná (IAPAR) em Campo Mourão, e em janeiro de 1996, é nomeada por concurso público professora do Centro Federal de Educação Tecnológica do Paraná, Unidade de Campo Mourão, atuando nos Cursos Técnicos de Alimentos e Edificações. Participa do Curso de Aperfeiçoamento em Ciência e Cidadania realizado pela FECILCAM, Campo Mourão. Em outubro de 1997 conclui o Curso de pós-graduação a nível de especialização em Planejamento Ambiental e em fevereiro de 2007 o curso de Mestrado em Agronomia na Universidade Estadual de Maringá. Trabalhou também no ensino superior, ministrando aulas de química analítica, química tecnológica, química geral e tratamento de águas entre outras disciplinas. É professora efetiva da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, campus Campo Mourão, desde sua implantação em outubro de 2005.

# Curso técnico em meio ambiente

## Caro estudante:

Os avanços tecnológicos na área de informática e comunicação, associados a modelos pedagógicos apoiados no uso de tecnologia, deram origem à modalidade de ensino chamada Ensino a Distância (EaD). A característica desse modelo é a separação física entre aluno e professor. Para suprir a distância, a interação entre o aluno e o professor é mediada tanto por recursos tecnológicos quanto pelo material impresso. Nessa modalidade de ensino, o material impresso, juntamente com recursos de vídeo, videoconferência e um Ambiente Virtual de Aprendizagem são as bases tecnológicas, às quais você terá acesso durante sua formação.

Todos esses recursos são meios de comunicação entre professor e aluno. Cada recurso possui característica própria e necessita de canal específico de comunicação. Para assistir aos vídeos, participar de videoconferência ou realizar as atividades do Ambiente Virtual de Aprendizagem você precisará ter acesso a computadores e a Internet. Porém, tais recursos tecnológicos nem sempre estão disponíveis em tempo integral, por isso, a importância do material impresso, que permitirá a você ter acesso ao conhecimento independente de possuir a sua disposição as tecnologias de informática e de comunicação.

Aliado às atividades presenciais e às atividades a distância, o material impresso irá também apoiá-lo na realização das atividades de estudos, estimulando-o a participar de forma mais ativa no seu processo de ensino-aprendizagem, construindo, progressivamente, conhecimento de maneira interativa. Assim, o professor deixa de ser a única fonte de informação. O distanciamento físico não será impedimento para o processo de cooperação e interação entre você e o professor da sua instituição, responsável pela oferta da disciplina no curso. Esse professor criará oportunidades para que você participe de forma ativa durante seu processo de aprendizagem.

O material foi elaborado visando a formação de Técnicos em Meio Ambiente, segundo os parâmetros do Catálogo Nacional de Cursos Técnicos. O profissional formado deverá ter qualificação para atender à demanda regional em consonância com as tendências tecnológicas. Deverá ser capaz de coletar, armazenar e interpretar informações, dados e documentações ambientais, colaborar na elaboração de laudos, relatórios e estudos ambientais, auxiliar na elaboração, acompanhamento e execução de sistemas de gestão ambiental, atuar na organização de programas de educação ambiental, de conservação e preservação de recursos naturais, de redução, reuso e reciclagem, bem como identificar as intervenções ambientais, analisar suas conseqüências e operacionalizar a execução de ações para preservação, conservação, otimização, minimização e remediação dos seus efeitos.

Além disso, deve estar ancorado em uma base de relacionamento interpessoal e comunicação oral. Deve também ter pensamento crítico e racional, capacidade para resolver problemas de ordem técnica, capacidade criativa e inovadora, capacidade de gestão e visão estratégica. Essa base o tornará competitivo no mercado de trabalho. Mas, isso somente não é suficiente, você também deve demonstrar: honestidade, responsabilidade, adaptabilidade, capacidade de planejamento, ser ágil e ter capacidade de decisão. Além de ser possuidor de um espírito crítico, uma formação tecnológica generalista e uma cultura geral sólida e consistente.

Foi pensando nessa formação que equipes de professores da rede pública federal de educação elaboraram seu material. Professores que atuam no ensino médio e no ensino superior. Todos profissionais conceituados em suas respectivas áreas de atuação. O objetivo desses profissionais é auxiliar você na sua formação profissional.

Os recursos didáticos pedagógicos e os profissionais envolvidos fazem parte do projeto Escola Técnica Aberta do Brasil, e-TecBrasil. Um projeto que estabelece parceria entre Instituições de Ensino Público Federal, no papel de formadores, e município, ou estado, que disponibilizam os pólos que receberão os cursos oferecidos na modalidade de EaD.

Mas, lembre-se, simplesmente ter acesso aos recursos didáticos e tecnológicos, além de ter a disposição uma equipe especializada de profissionais não é suficiente. É necessário que esse material seja utilizado intensamente, de forma a tornar-se fonte de conhecimento que o auxiliará em todos os momentos de sua formação.

Cientes de que esse também é o seu desejo, a equipe do e-TecBrasil deseja a todos um ótimo processo de aprendizagem.

Atenciosamente,

Equipe de formadores da Escola Técnica Aberta do Brasil  
da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.



**e-Tec Brasil**  
*Escola Técnica Aberta do Brasil*

ISBN: 978-85-61819-80-4