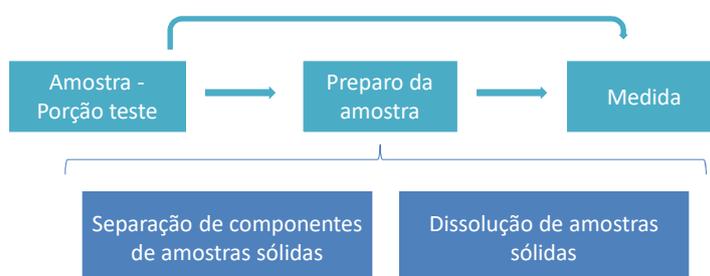


# Periodicidade e propriedades físico-químicas

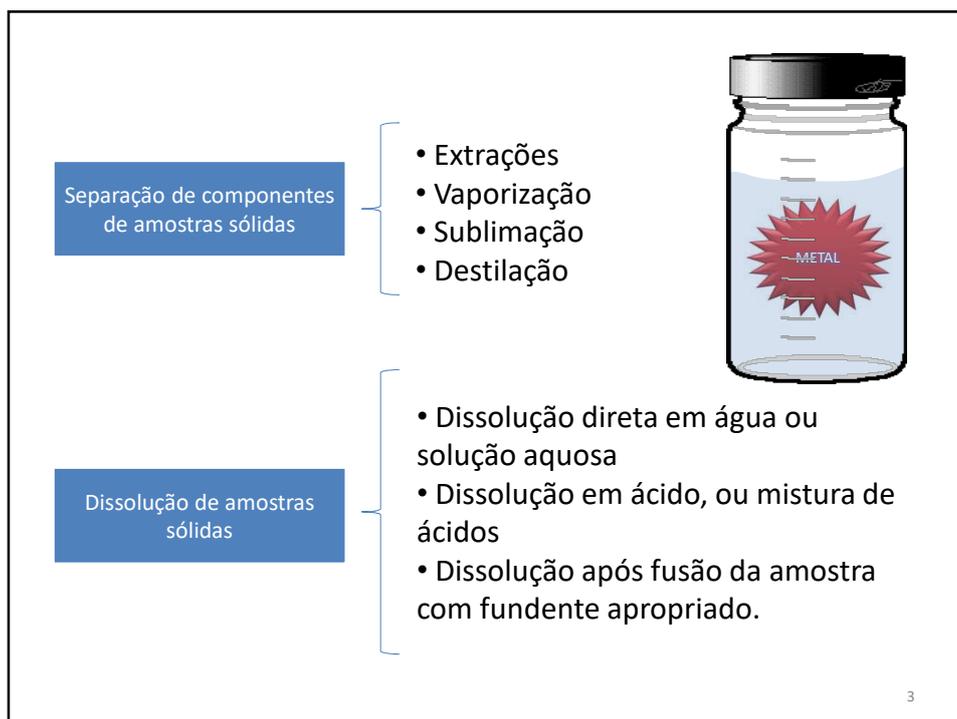
Marcos Kamogawa  
kamogawa@usp.br

## Preparo da Amostra, qual o objetivo?

- Converter a amostra em uma forma adequada para que a espécie química de interesse seja determinada.



2

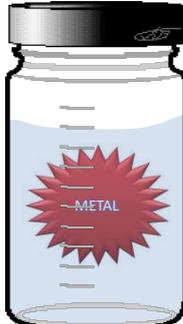


Separação de componentes de amostras sólidas

- Extrações
- Vaporização
- Sublimação
- Destilação

Dissolução de amostras sólidas

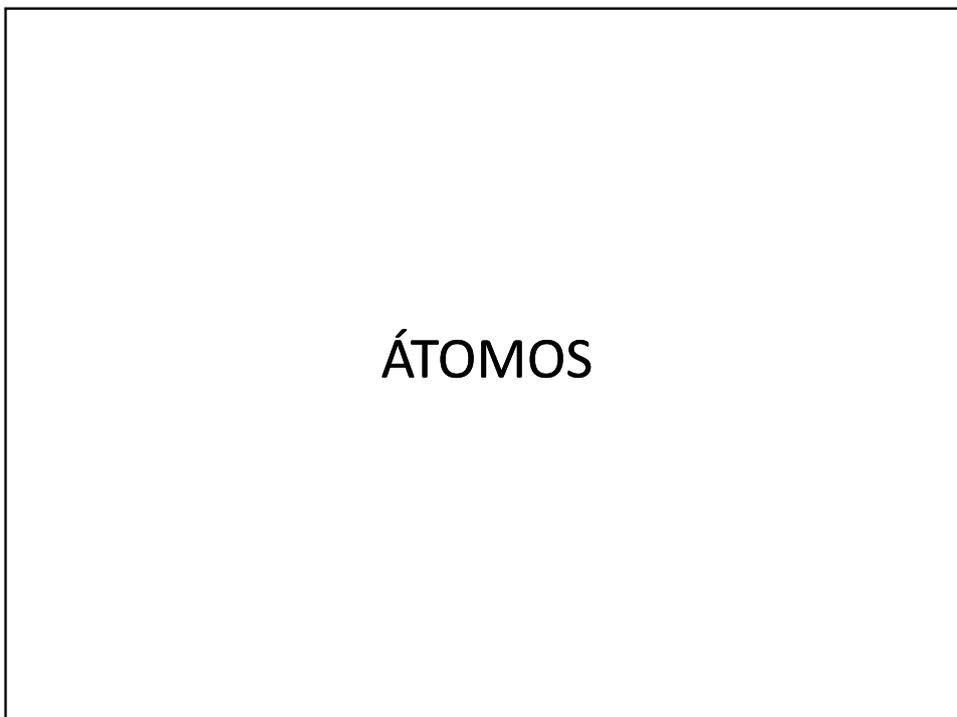
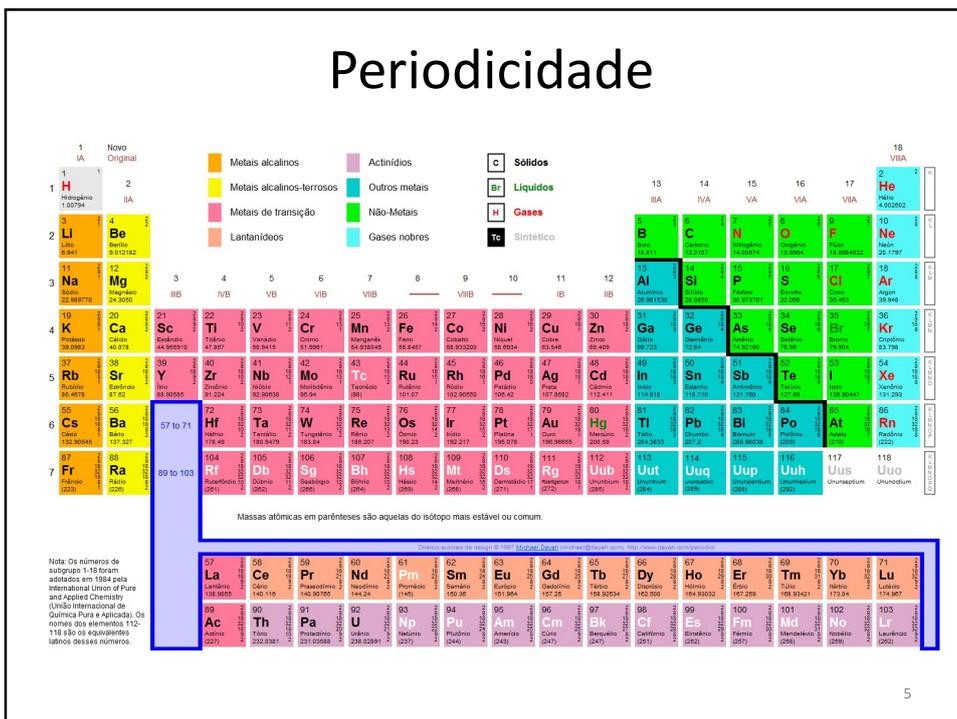
- Dissolução direta em água ou solução aquosa
- Dissolução em ácido, ou mistura de ácidos
- Dissolução após fusão da amostra com fundente apropriado.



3

## Propriedades metálicas

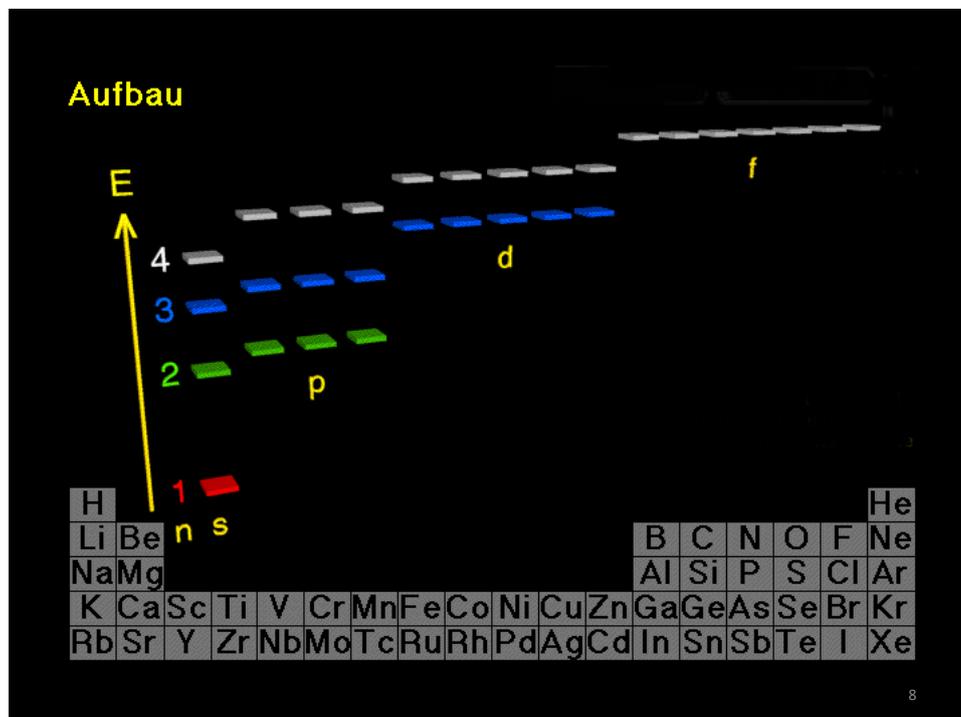
- **Metal:** É uma substância de propriedades físicas que incluem alta condutividade elétrica e térmica e um brilho considerável. Os metais formam compostos com hidrogênio e oxigênio, hidróxi-compostos que são conhecidos como bases.
- **Não-metals:** são o oposto dos metais. São mal ou não condutores de calor e eletricidade, têm pouco brilho e formam hidróxi-compostos conhecidos como ácidos.

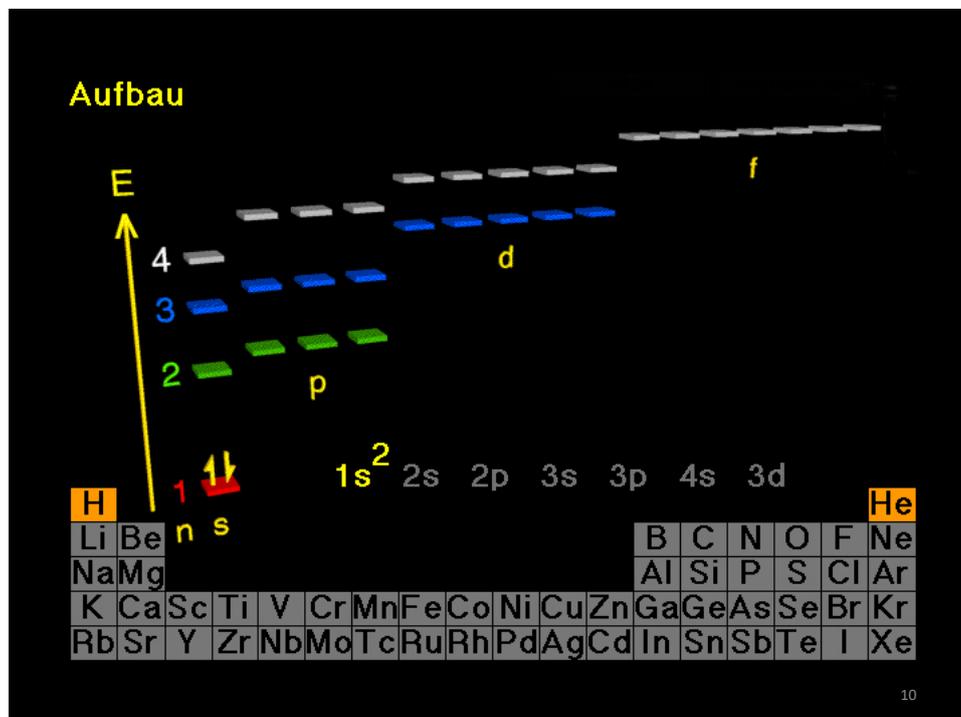
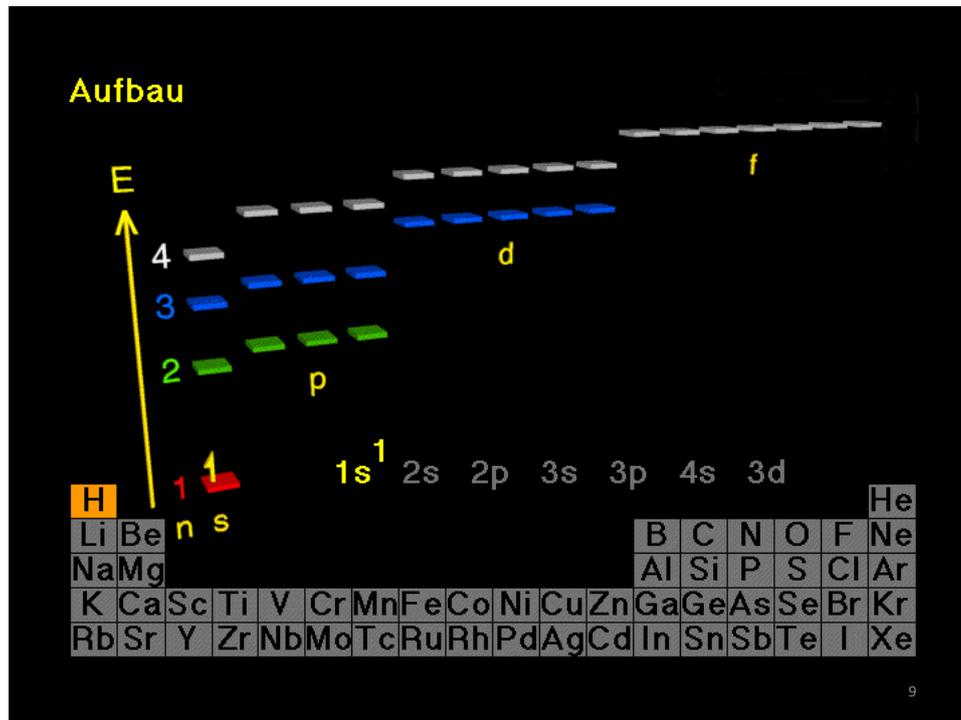


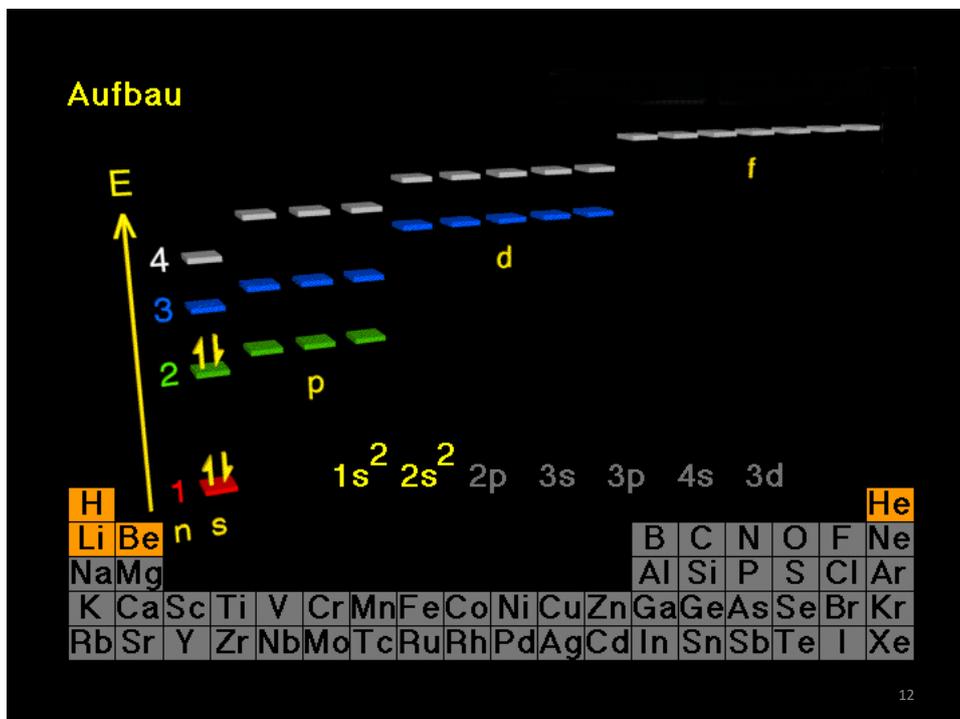
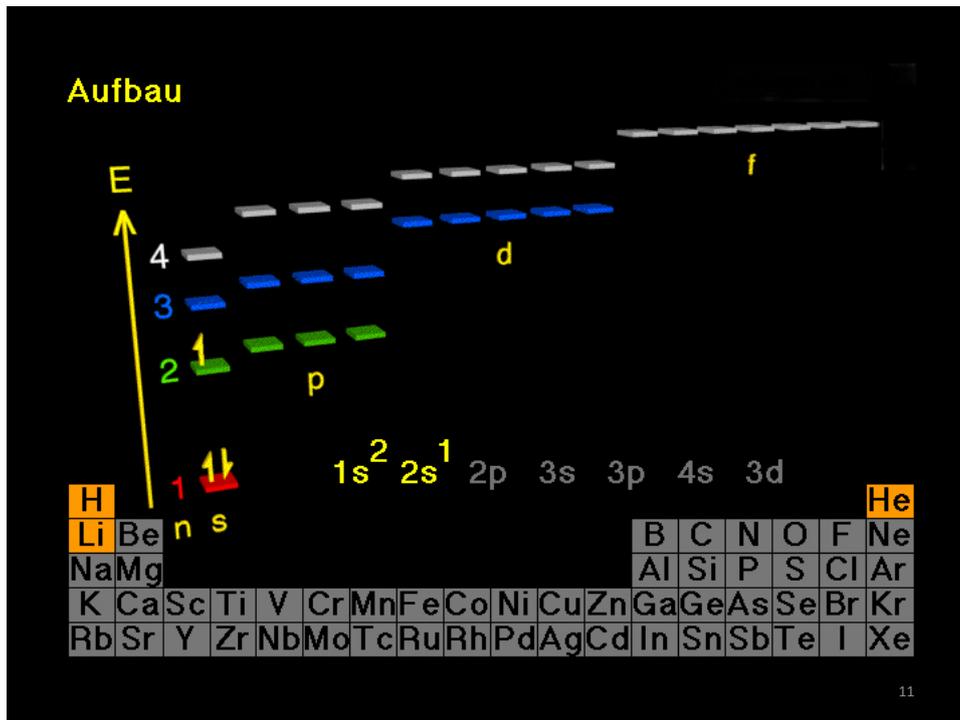
## Distribuição eletrônica

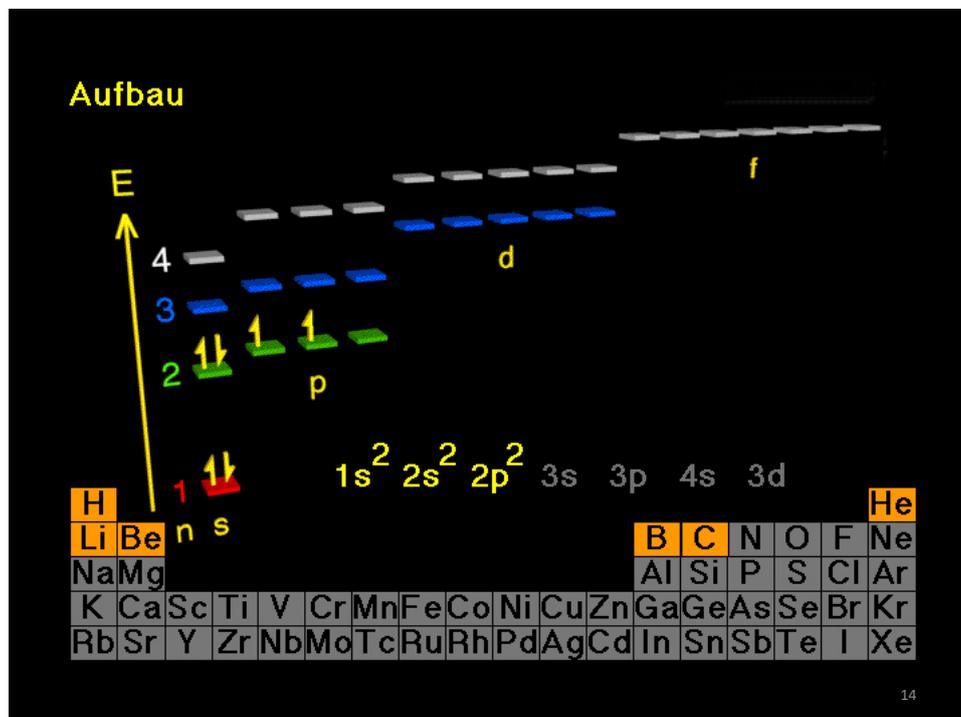
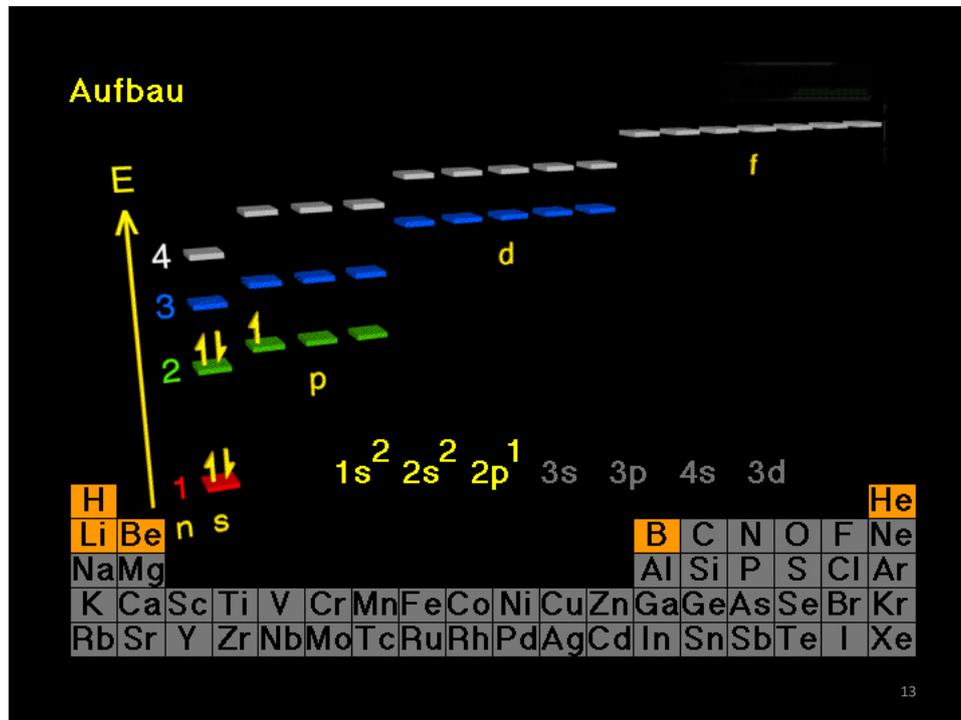
- 1) **Princípio da construção:** os  $e^-$  devem ocupar os orbitais de menor energia
- 2) **Princípio de exclusão de Pauli:** No máximo 2  $e^-$  por orbital, com spins emparelhados
- 3) **Regra de Hund:** Em orbitais de mesma energia (p, d e f). Adicionamos um  $e^-$  a cada orbital até que cada um seja completado.

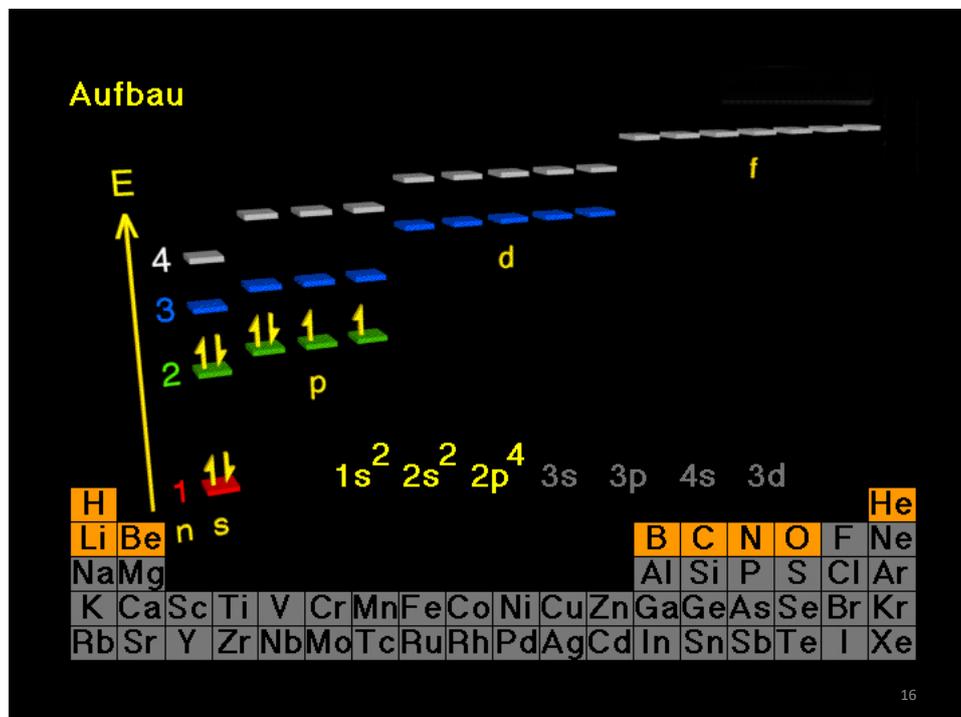
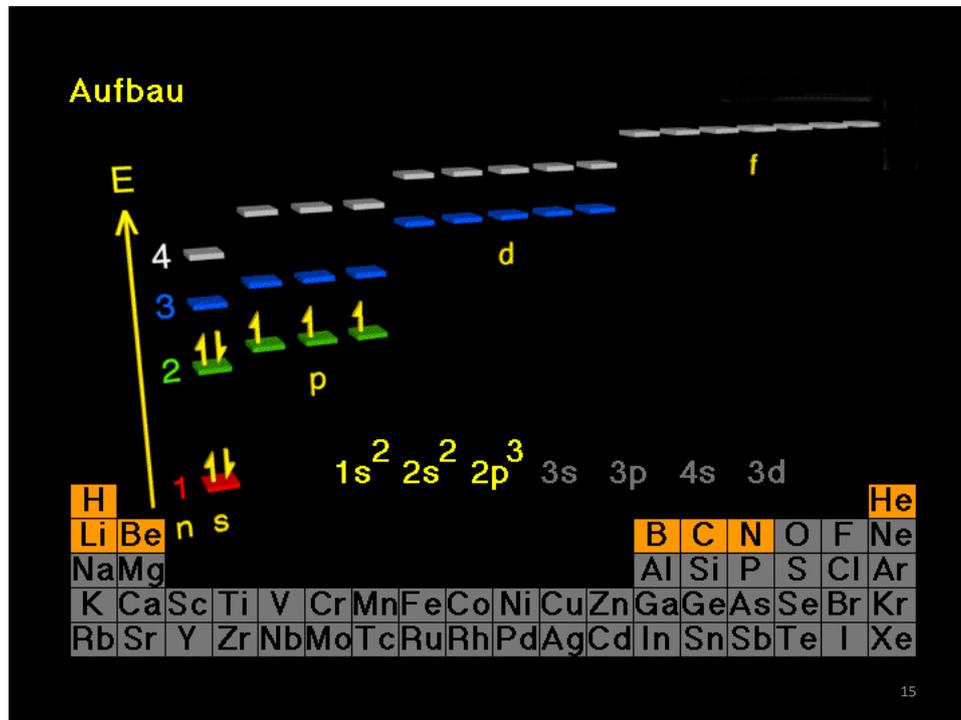
7

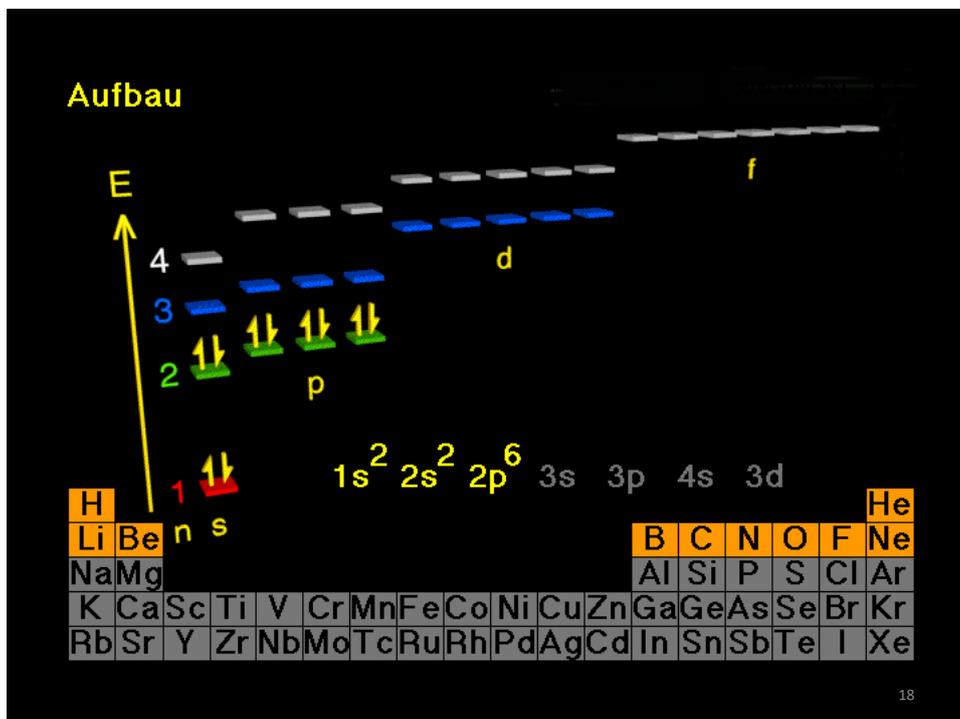
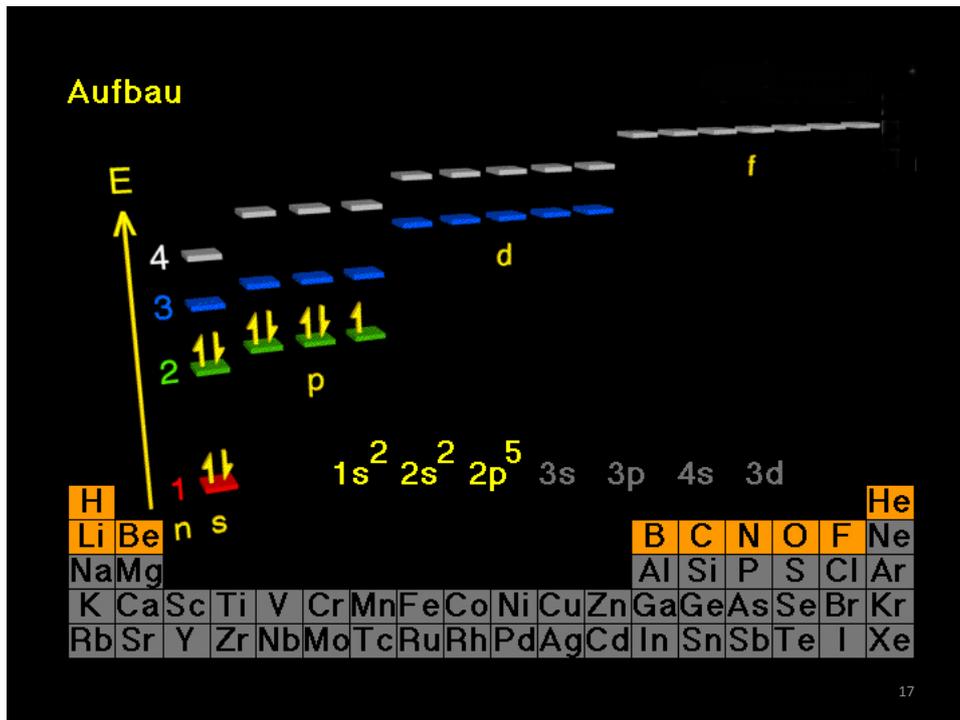




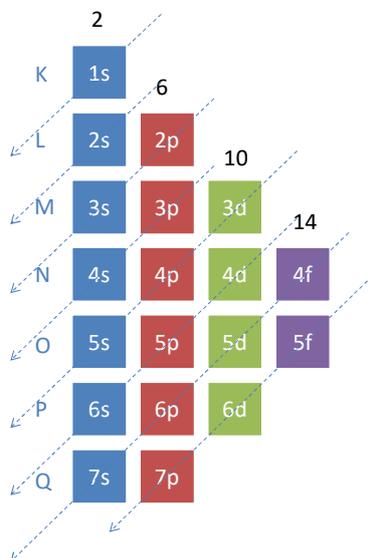








# Distribuição Eletrônica



- $1\text{H}$  -  $1s^1$
- $2\text{He}$  -  $1s^2$
- $3\text{Li}$  -  $1s^2 2s^1$
- $4\text{Be}$  -  $1s^2 2s^2$
- $5\text{B}$  -  $1s^2 2s^2 2p^1$
- $11\text{Na}$  -  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$
- $19\text{K}$  -  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$
- $26\text{Fe}$  -  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$

# Potencial de Ionização, Afinidade eletrônica e Eletronegatividade

Massas atômicas em parênteses são aquelas do isótopo mais estável ou comum.

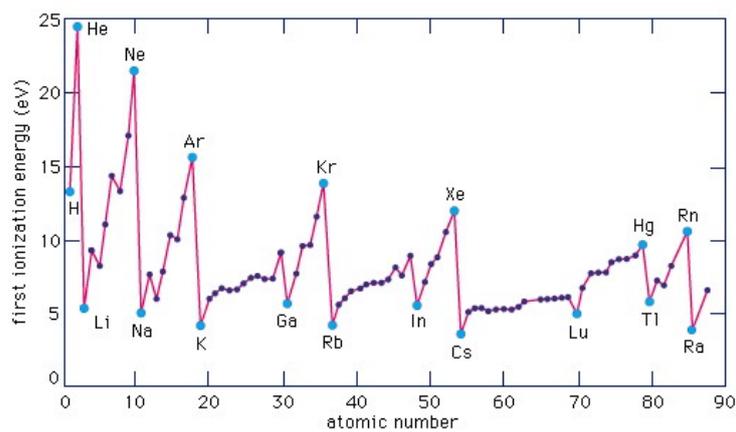
Nota: Os números de subgrupo 1-18 foram adotados em 1984 pela International Union of Pure and Applied Chemistry (União Internacional de Química Pura e Aplicada). Os nomes dos elementos 112-118 são os equivalentes latinos desses números.

## Potencial de Ionização

- A energia necessária para remover o elétron atraído pelo núcleo de um átomo gasoso isolado é chamado de potencial de ionização.
- $X^0_{(g)} \rightarrow X^+_{(g)} + e^-$

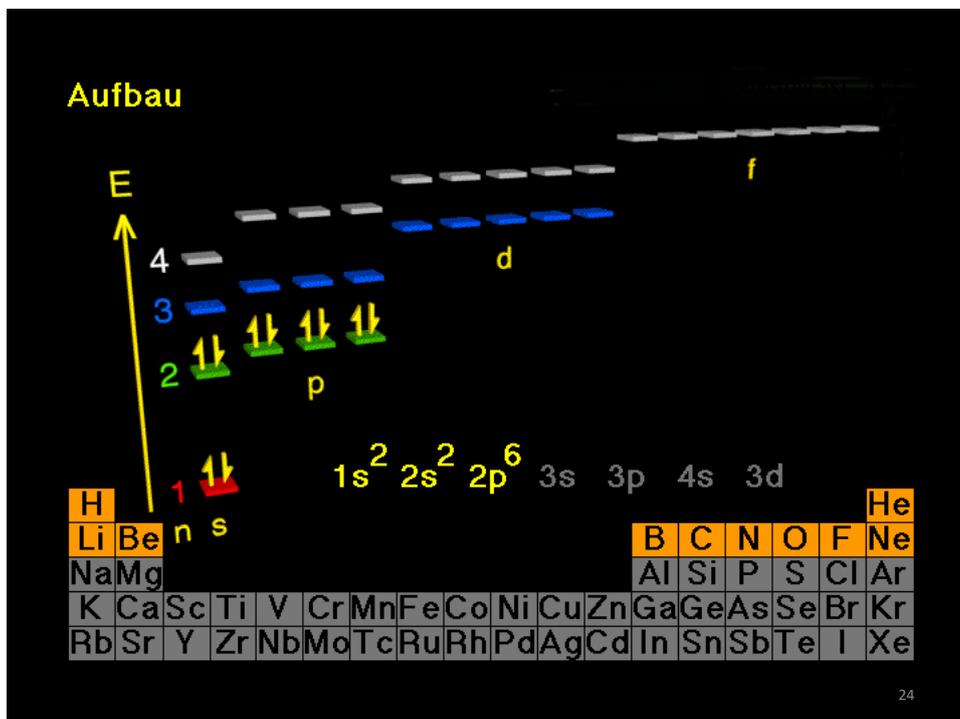
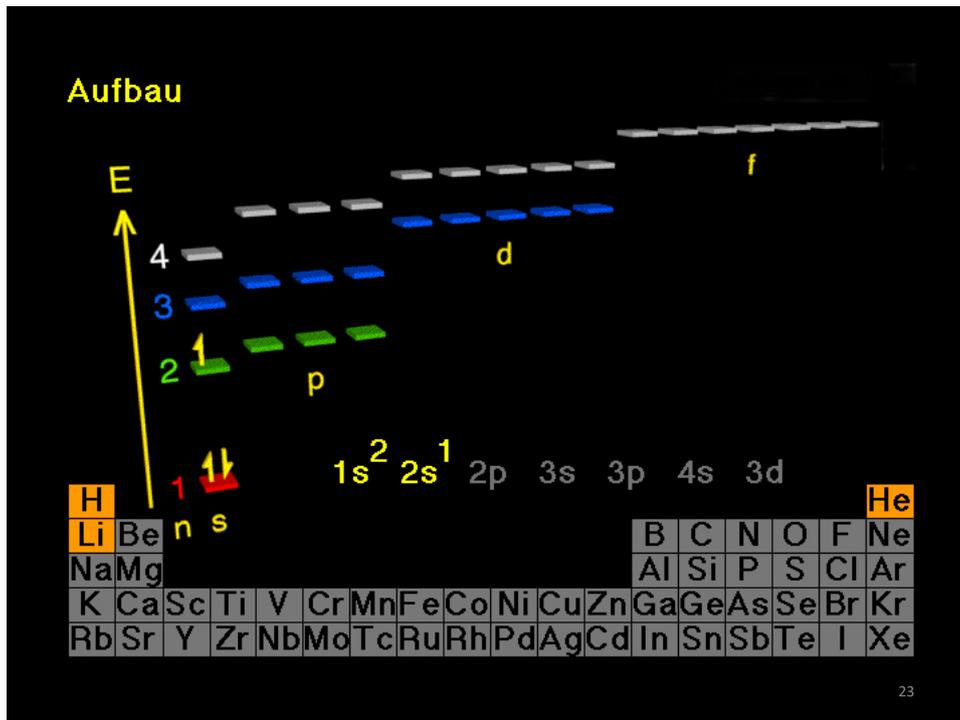
Fonte: Prof. Wagner Polito.

21



<http://media-1.web.britannica.com/eb-media/38/6038-004-134735D2.gif>

22

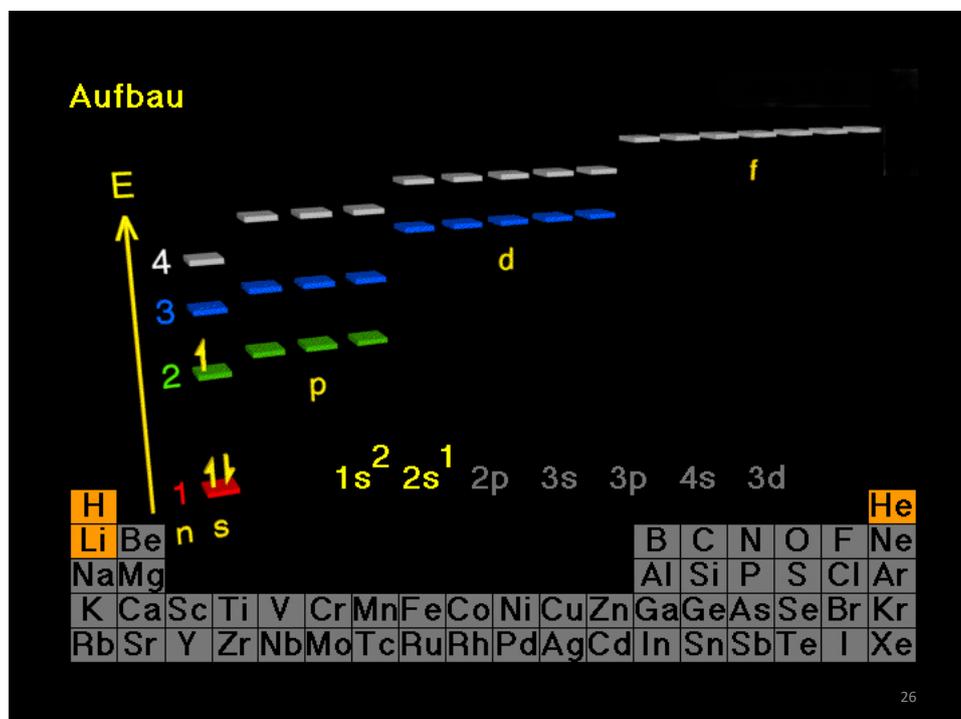


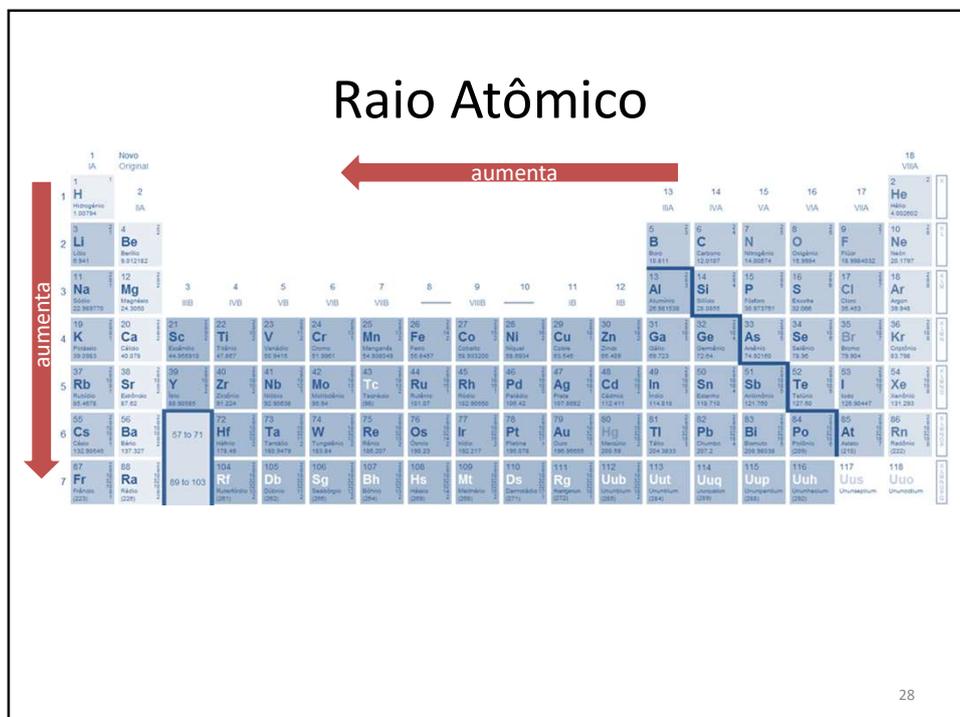
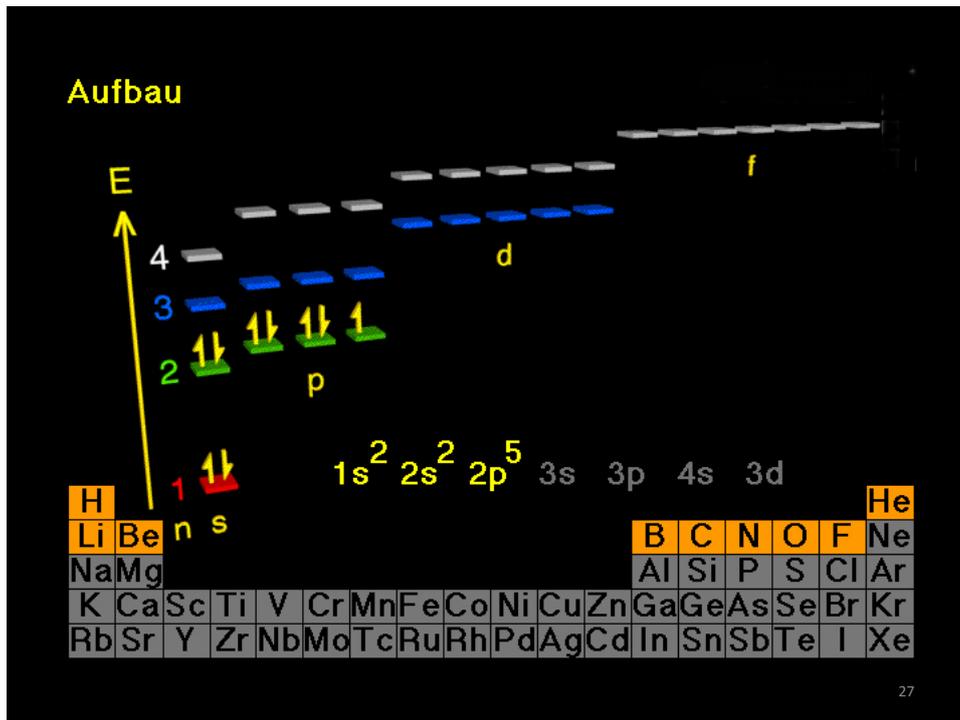
## Afinidade Eletrônica

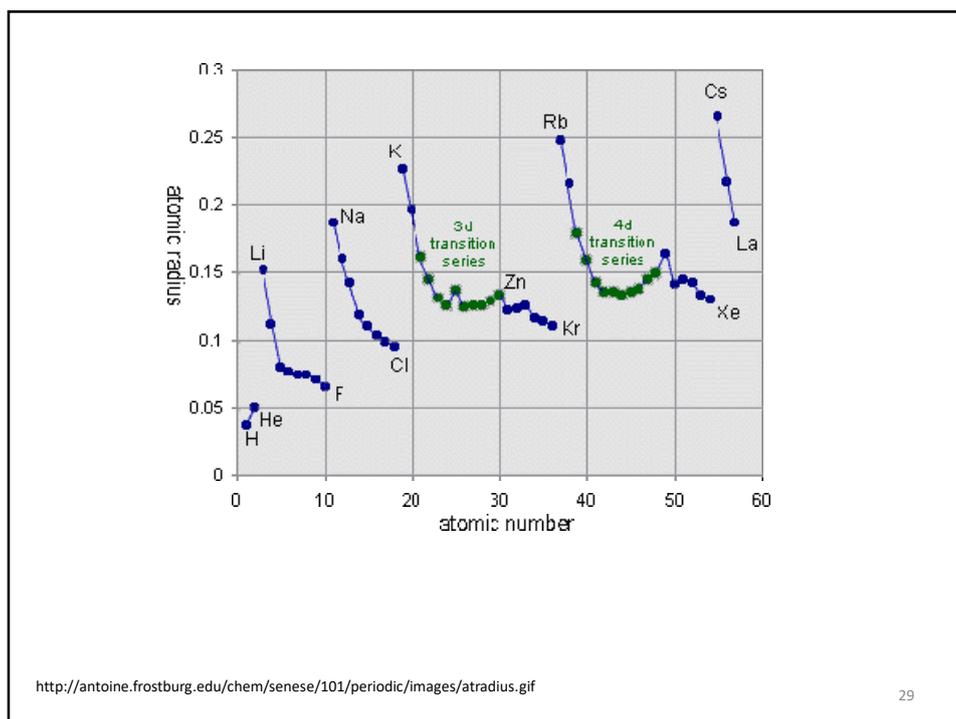
- É a energia liberada, quando um elétron extra é acrescentado a um átomo gasoso neutro.
- $X^0_{(g)} + e^- \rightarrow X^-_{(g)}$

Fonte: Prof. Wagner Polito.

25



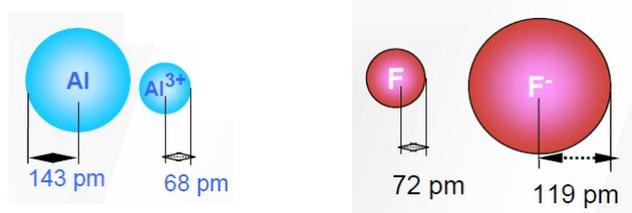




29

## Raio Atômico

- O raio atômico é a distância entre o centro de um átomo e os limites da sua eletrosfera.
- O raio iônico é menor para os cátions e maior para os ânions:



- Influência na formação de complexos e no arranjo cristalino.

30

## Eletronegatividade e Eletropositividade

- **Eletronegatividade** é uma propriedade periódica que mede a tendência de um átomo, em uma ligação química, de atrair elétrons .
- Podemos então definir **eletropositividade** como a capacidade de um átomo em perder elétrons, originando cátions.
- A perda de elétrons em reações químicas é uma característica dos elementos metálicos.

Fonte: Prof. Wagner Polito.

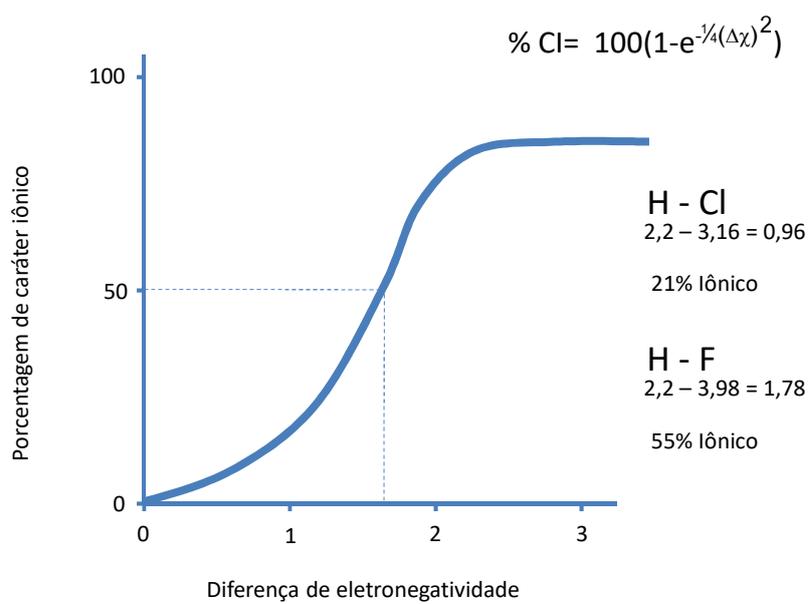
31

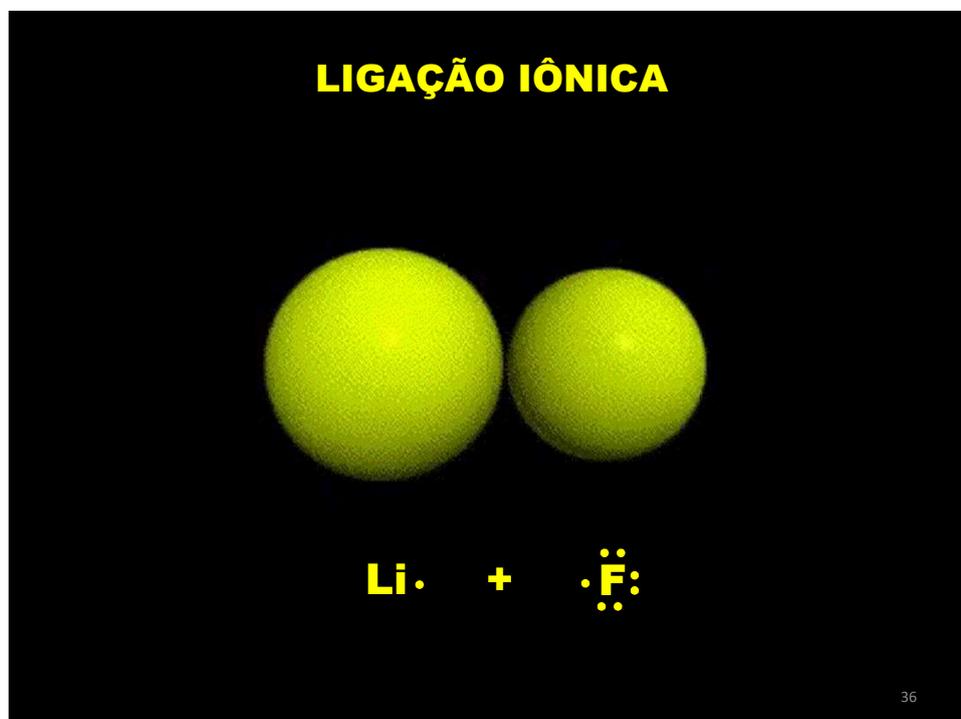
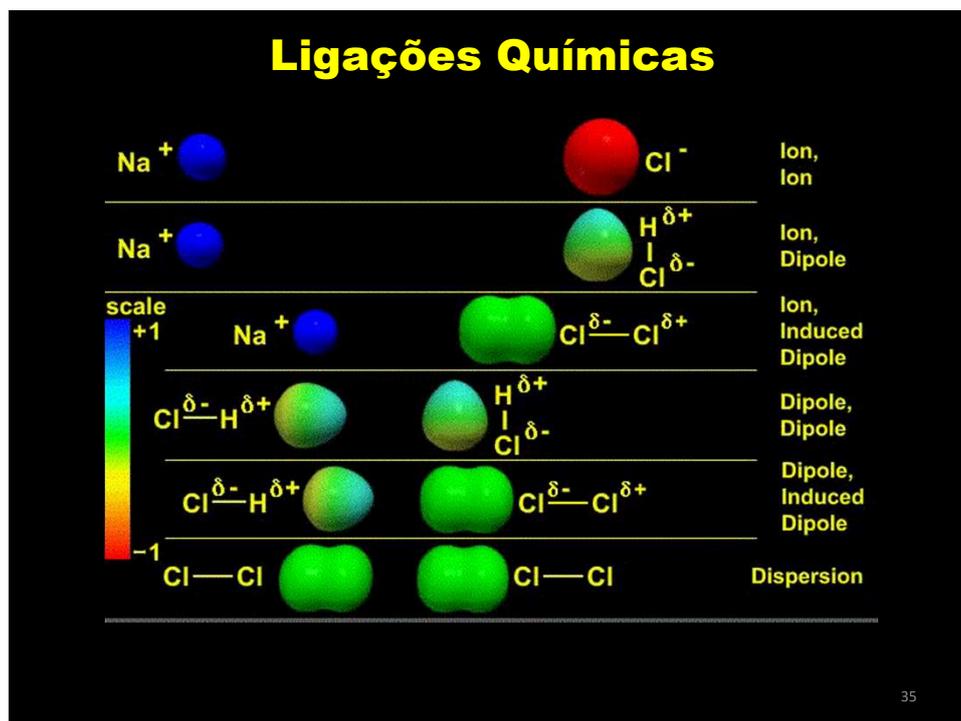
## Tabela de eletronegatividade de Pauling

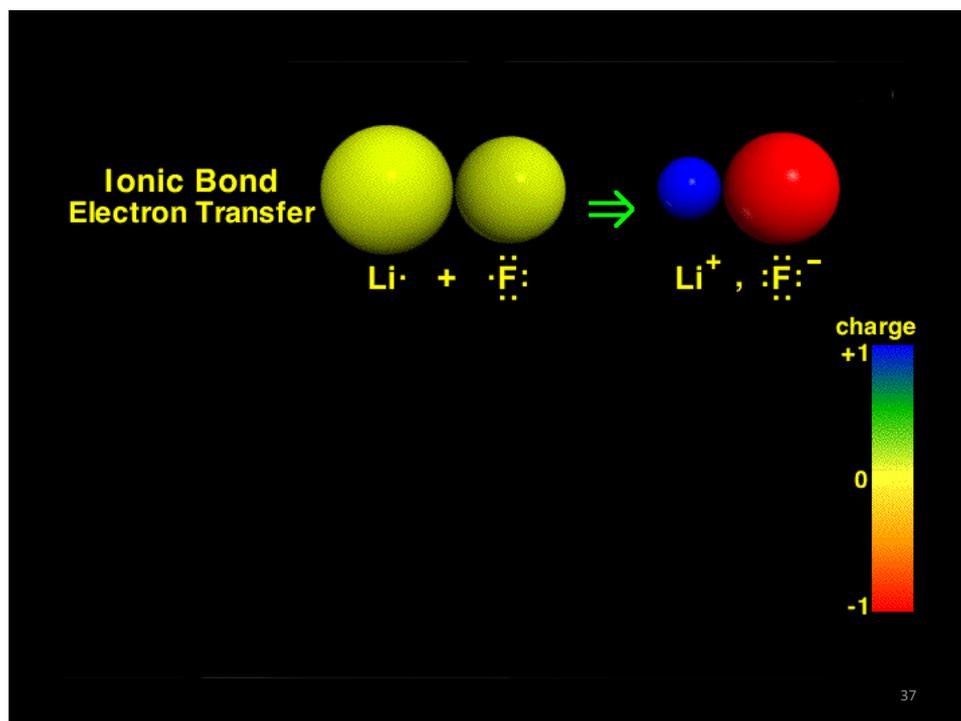
H																				He
Li	Be											B	C	N	O	F				Ne
0.98	1.57											2.04	2.55	3.04	3.44	3.98				0
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl				Ar
0.93	1.31											1.61	1.9	2.19	2.58	3.16				0
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br				Kr
0.82	1	1.36	1.54	1.63	1.66	1.55	1.9	1.88	1.91	1.95	1.65	1.81	2.01	2.18	2.55	2.96				3
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I				Xe
0.82	0.95	1.22	1.33	1.6	2.24	1.9	2.2	2.28	2.2	1.93	1.69	1.78	1.88	2.05	2.1	2.66				2.6
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At				Rn
0.79	0.89		1.3	1.5	2.36	1.9	2.2	2.2	2.28	2.54	2	1.83	2.1	2.02	2	2.2				0
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Uun	Uuu	Uub	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus				Uuo
0.7	0.9		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				-

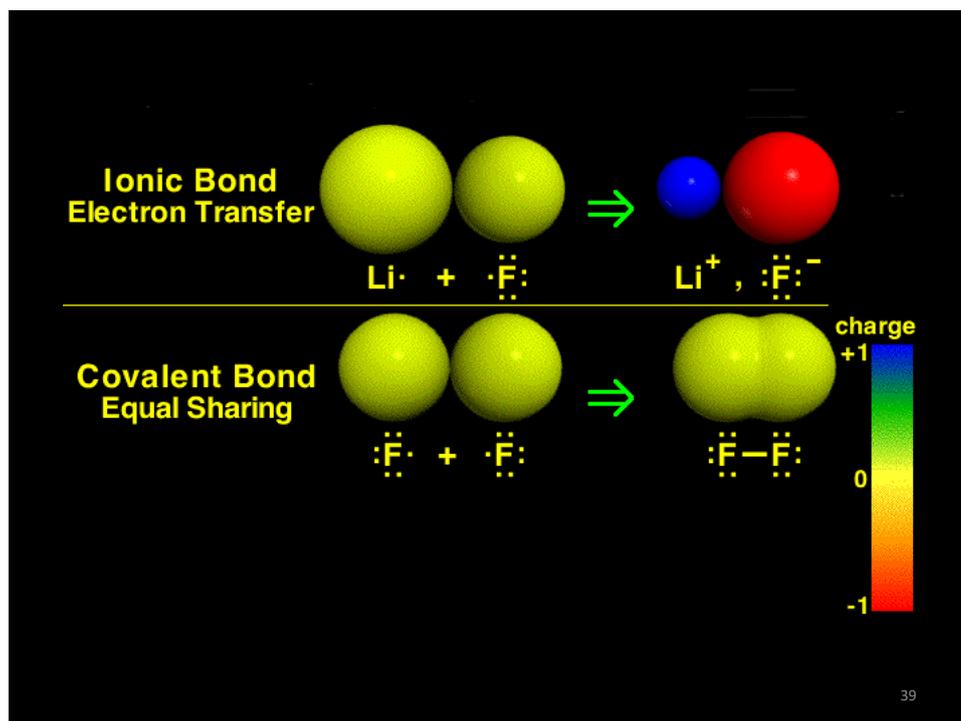
32

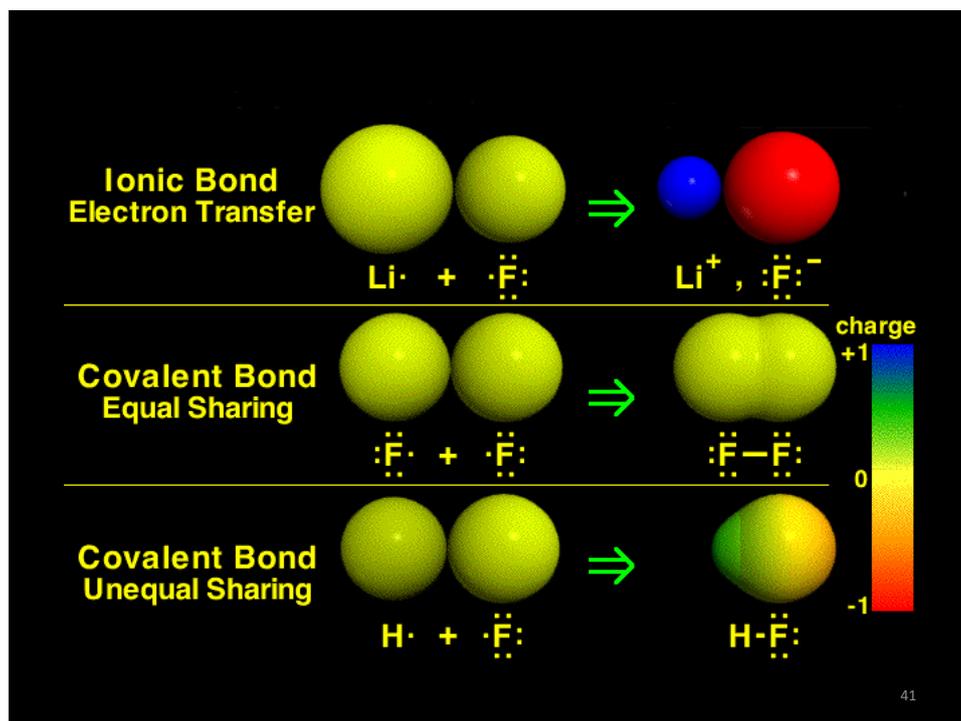
# MOLÉCULAS











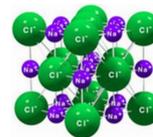
SÓLIDOS

## Tipos de sólidos

- As propriedades dos sólidos dependem,
  - Da geometria
  - Da estrutura do retículo cristalino
  - Da natureza das unidades (átomos, íons, moléculas) nos pontos reticulares
  - Das forças que mantêm unidas estas unidades.
- Classificação: iônico, covalente, metálico e molecular.

43

## Sólidos Iônicos



- Um sólido iônico é aquele cujos átomos que o constituem se encontram unidos mediante ligações iônicas, que determinam a sua rede cristalina.
- Ligações fortes, difícil distorção
- Dureza elevada, mas quando quebra estilhaça-se.
- Ponto de fusão alto.
- Atração entre os íons é eletrostática e não direcional e se estende igualmente em todas direções.
- Ex: NaCl,  $K_2CO_3$ ,  $(NH_4)_2SO_4$ ,  $Na_3PO_4$
- Solúveis em solventes polares com elevada constante dielétrica como a água.

Figura - <http://www.profp.com.br>

44

## Sólido Molecular

- Nos sólidos moleculares as unidades que ocupam os pontos reticulares são moléculas.
- Em cada molécula os átomos se mantêm unidos por ligações covalentes, forças normalmente fortes.
- A interação intermoleculares são forças fracas chamadas forças de Van der Waals. Forças dipolo-dipolo e forças de London.
- Sólidos moles, baixo ponto de fusão
- Ex.:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , Celulose, sacarose.
- **Solubilidade: fácil quebra das ligações Intermoleculares, difícil quebra das Ligações covalentes da molécula**

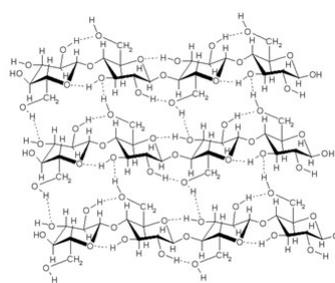


Figura - <http://umaquimicairresistivel.blogspot.com>

## Sólidos Covalentes

- Um sólido covalente é aquele cujos átomos que o constituem se encontram unidos mediante ligações covalentes, ao longo de todo o retículo cristalino.
- Ligações fortes, difícil distorção.
- Ponto de fusão alto.
- Estruturas tridimensionais covalentes, fortes forças atuando em todas as direções.
- Ex.: Diamante,  $\text{SiC}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$
- **Insolúveis**

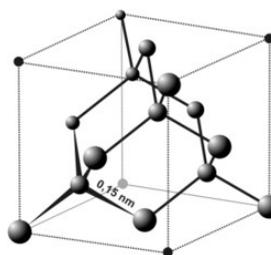


Figura - <http://dougjano.blogspot.com/2009/11/rochas-x-minerais.html>

46

## Sólido Metálico

- Um sólido metálico é aquele em que as unidades que ocupam os pontos reticulares são íons positivos empacotados.
- Os elétrons não estão ligados a qualquer átomo ou mesmo um par, mas estão deslocalizados sobre o cristal. Elétrons livres = condutividade.
- Maleabilidade, brilho.
- Quando impuros mudas as propriedades físico-químicas (Ligas metálicas).
- **Insolúveis**

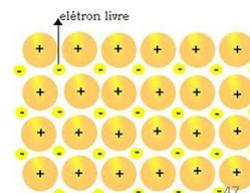
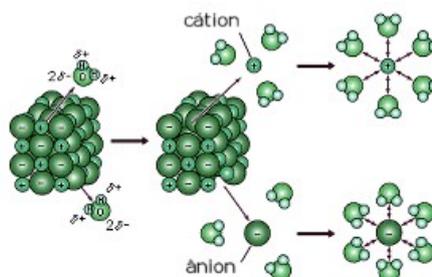


Figura - <http://casadaquimica.wordpress.com/>

## Mecanismo de dissolução

- Para que um sólido iônico se dissolva em um dado solvente, a atração eletrostática entre os íons no retículo deve ser superada.
- A energia de interação entre moléculas do solvente e os íons do soluto deve ser grande.



48

## Mecanismo de dissolução

- Íons grandes com carga pequena contribuem favoravelmente para o processo de dissolução.
- Íons pequenos com cargas elevadas a dissolução é desfavorável.
- O efeito de carga é mais importante do que o tamanho.

Ânion	Raio /pm	Ânion	Raio/pm
OH <sup>-</sup>	119	I <sup>-</sup>	216
F <sup>-</sup>	136	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	226
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	142	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	164
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	165	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	244
Cl <sup>-</sup>	181	CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	300
Br <sup>-</sup>	195	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	300
SH <sup>-</sup>	200	SiO <sub>4</sub> <sup>4-</sup>	290

49

## Mecanismo de dissolução

- Materiais resistentes a simples dissolução
  - Compostos insolúveis
  - Metais
  - Ligas metálicas
  - Rochas (solos, argilas)
  - Compostos orgânicos
- Alternativa: Uso de ácidos concentrados e elevação da temperatura.

50

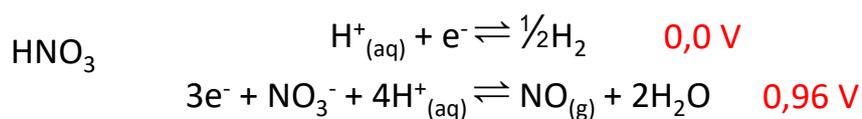
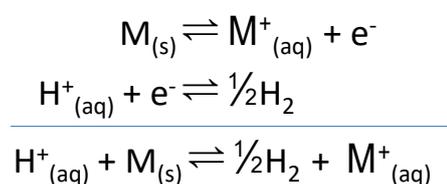
## Dissolução em Ácidos

- Dissolução seletiva;
- Depende da natureza química da amostra;
- A maioria dos metais mais eletropositivos que o hidrogênio, muitos óxidos simples de metais, carbonatos e sulfatos dissolvem em ácidos diluídos.
- Metais com potencial negativo também dissolvem, embora alguns possa ser passivados

51

## Reações de Oxidação - Redução

- Metais



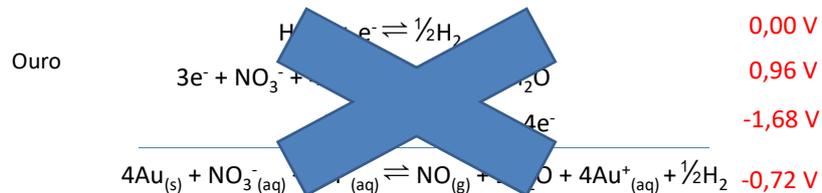
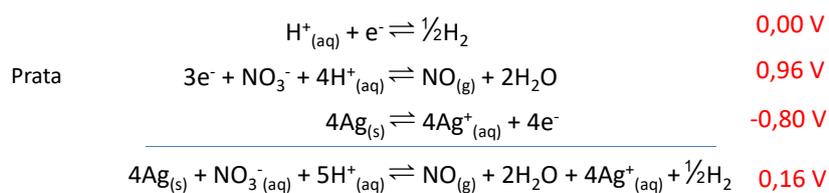
52

## Série eletroquímica

Potencial de redução ( $E_{\text{red}}^0$ )	Estado reduzido	Estado oxidado	Potencial de oxidação ( $E_{\text{oxid}}^0$ )	
-3,04	Li	$\rightleftharpoons$	$\text{Li}^+ + \text{e}^-$	+3,04
-2,92	K	$\rightleftharpoons$	$\text{K}^+ + \text{e}^-$	+2,92
-2,90	Ba	$\rightleftharpoons$	$\text{Ba}^{2+} + 2\text{e}^-$	+2,90
-2,89	Sr	$\rightleftharpoons$	$\text{Sr}^{2+} + 2\text{e}^-$	+2,89
-2,87	Ca	$\rightleftharpoons$	$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^-$	+2,87
-2,71	Na	$\rightleftharpoons$	$\text{Na}^+ + \text{e}^-$	+2,71
-2,37	Mg	$\rightleftharpoons$	$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^-$	+2,37
-1,66	Al	$\rightleftharpoons$	$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^-$	+1,66
-1,18	Mn	$\rightleftharpoons$	$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^-$	+1,18
-0,83	$\text{H}_2 + 2(\text{OH})^-$	$\rightleftharpoons$	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	+0,83
-0,76	Zn	$\rightleftharpoons$	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$	+0,76
-0,74	Cr	$\rightleftharpoons$	$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^-$	+0,74
-0,48	$\text{S}^{2-}$	$\rightleftharpoons$	$\text{S} + 2\text{e}^-$	+0,48
-0,44	Fe	$\rightleftharpoons$	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$	+0,44
-0,28	Co	$\rightleftharpoons$	$\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^-$	+0,28
-0,23	Ni	$\rightleftharpoons$	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^-$	+0,23
-0,13	Pb	$\rightleftharpoons$	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^-$	+0,13
0,00	$\text{H}_2$	$\rightleftharpoons$	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	0,00
+0,15	$\text{Cu}^+$	$\rightleftharpoons$	$\text{Cu}^{2+} + \text{e}^-$	-0,15
+0,34	Cu	$\rightleftharpoons$	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0,34
+0,40	$2(\text{OH})^-$	$\rightleftharpoons$	$\text{H}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2 + 2\text{e}^-$	-0,40
+0,52	Cu	$\rightleftharpoons$	$\text{Cu}^+ + \text{e}^-$	-0,52
+0,54	$2\text{I}^-$	$\rightleftharpoons$	$\text{I}_2 + 2\text{e}^-$	-0,54
+0,77	$\text{Fe}^{2+}$	$\rightleftharpoons$	$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$	-0,77
+0,80	Ag	$\rightleftharpoons$	$\text{Ag}^+ + \text{e}^-$	-0,80
+0,85	Hg	$\rightleftharpoons$	$\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0,85
+1,09	$2\text{Br}^-$	$\rightleftharpoons$	$\text{Br}_2 + 2\text{e}^-$	-1,09
+1,23	$\text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons$	$2\text{H}^+ + 1/2\text{O}_2 + 2\text{e}^-$	-1,23
+1,36	$2\text{Cl}^-$	$\rightleftharpoons$	$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$	-1,36
+2,87	$2\text{F}^-$	$\rightleftharpoons$	$\text{F}_2 + 2\text{e}^-$	-2,87

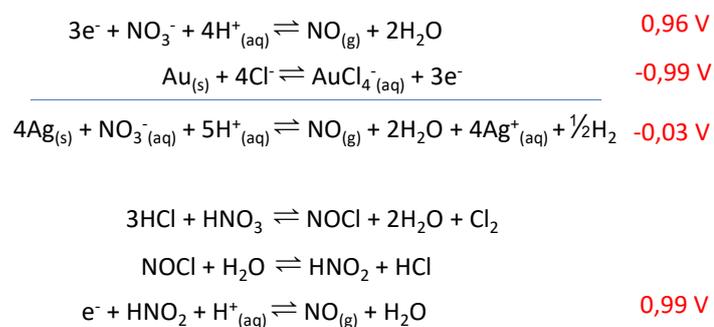
53

## Ácido Nítrico



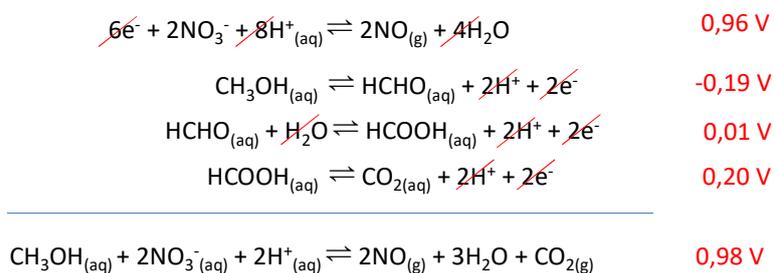
54

## Ácido Nítrico + Ácido Clorídrico

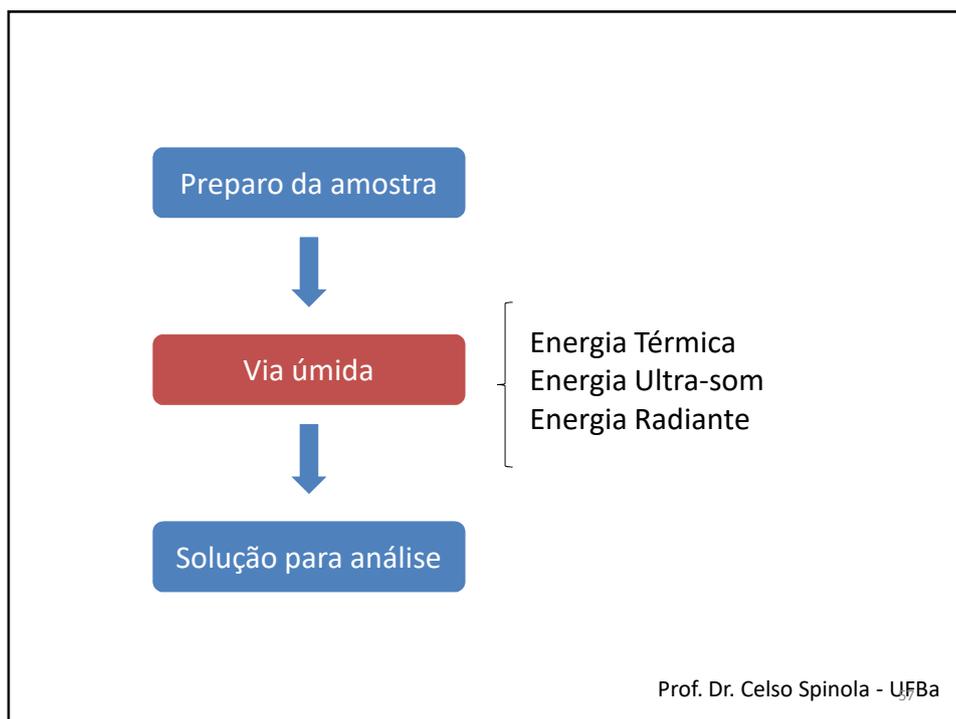


55

## Ácido Nítrico



56



## Propriedades do ácido concentrado e com aquecimento

- Força do ácido
- Ponto de ebulição
- Poder oxidante
- Poder complexante
- Solubilização dos sais dos metais
- Perdas por volatilização
- Capacidade de dissolução (passivação)
- Segurança na manipulação
- Pureza

Prof. Dra. Elisabeth de Oliveira - USP

## Ponto de Ebulição

Ácido	Concentração	P.E.(°C)
HCl	37% (m/v)	110
HF	49% (m/v)	108
HNO <sub>3</sub>	70% (m/v)	120
Água-régia	(HCl:HNO <sub>3</sub> 3:1) (v/v)	112
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	98,3 % (m/v)	338
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	85% (m/v)	150
HClO <sub>4</sub>	70% (m/v)	203

59

## Poder oxidante

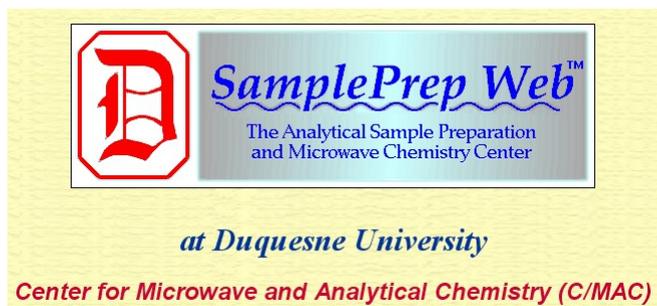
### Não oxidantes

- HCl
- HF
- H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>
- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> diluído
- HClO<sub>4</sub> diluído

### Oxidantes

- HNO<sub>3</sub>
- HClO<sub>4</sub> conc. a quente
- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> conc. a quente
- H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

60

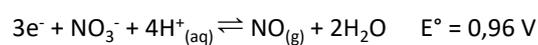


<http://www.sampleprep.duq.edu/>

## Não Dissolvido por HNO<sub>3</sub>

Passivação

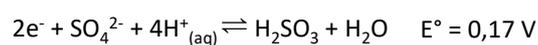
H																	He	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra	Ac																
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		



62

## Não Dissolvido por H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

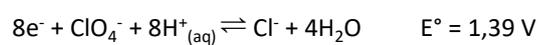
H																						He
Li	Be														B	C	N	O	F	Ne		
Na	Mg														Al	Si	P	S	Cl	Ar		
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr					
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe					
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn					
Fr	Ra	Ac																				
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu						
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr						



63

## Não Dissolvido por HClO<sub>4</sub>

H																						He
Li	Be														B	C	N	O	F	Ne		
Na	Mg														Al	Si	P	S	Cl	Ar		
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr					
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe					
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn					
Fr	Ra	Ac																				
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu						
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr						



64

## Não Dissolvido por HCl

H																	He	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra	Ac																
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

Complexante

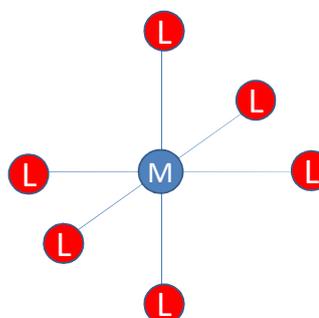
65

## Poder complexante

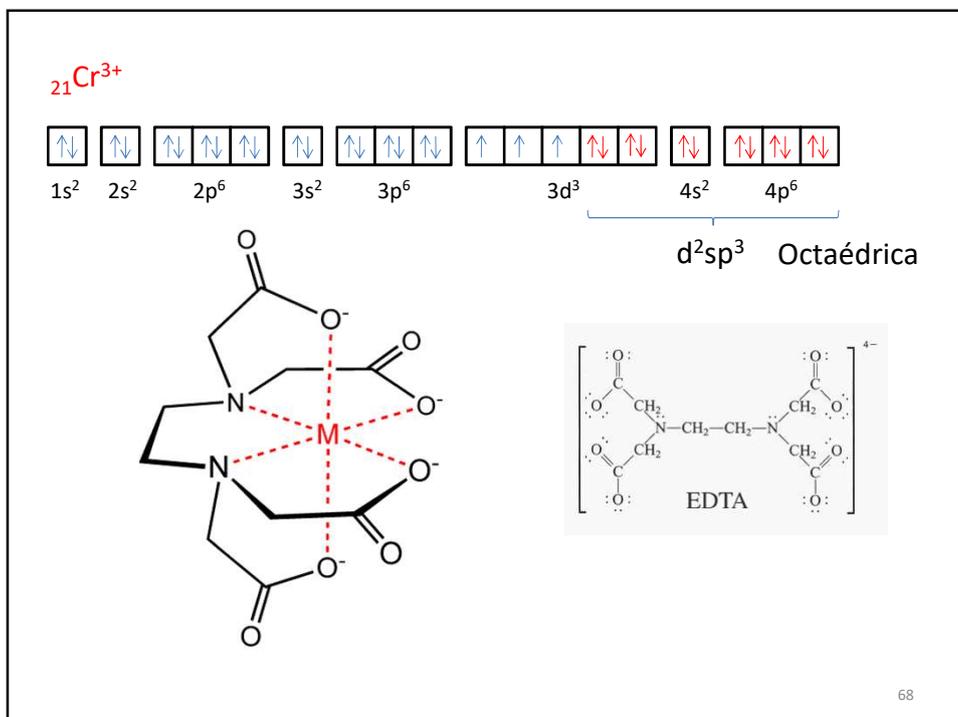
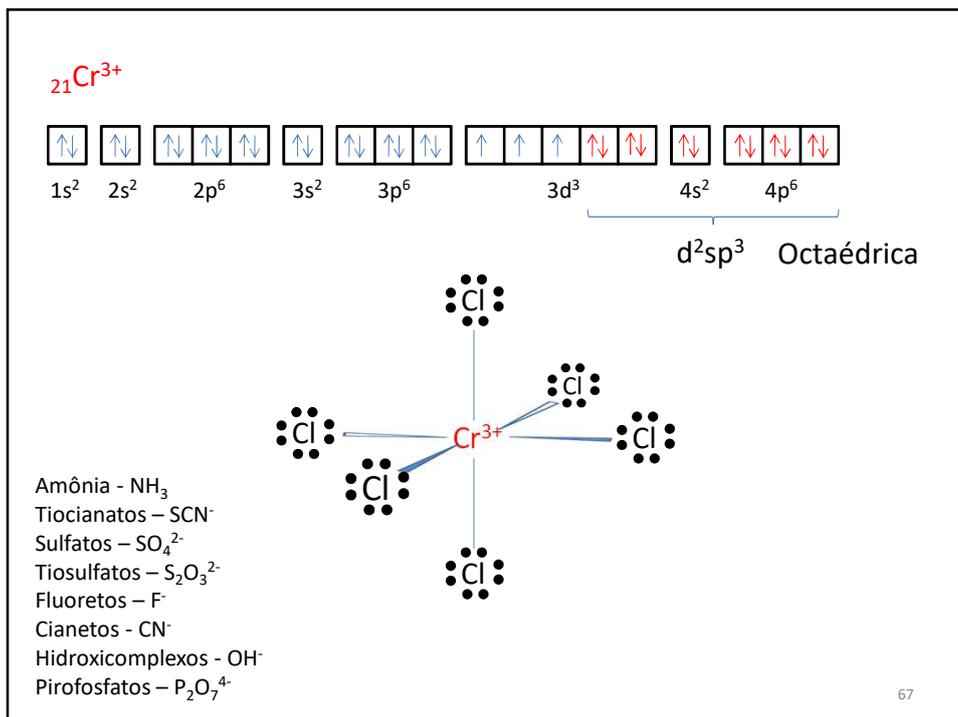
- **Complexo:** Um complexo consiste num composto no qual moléculas ou íons formam ligações coordenadas com um cátion metálico central ligado a uma ou mais moléculas ou íons que se aglomeram à sua volta.

- Ligações de coordenação
- Diferentes relações Metal:ligante (Hibridização)
- Constante de estabilidade

$K = \text{Produto/reagente}$



66



		Ligantes					
		Cl <sup>-</sup>	F <sup>-</sup>	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
metais	Ag <sup>+</sup>	Ag <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Ce <sup>3+</sup>	Al <sup>3+</sup>	
	Cd <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Ba <sup>2+</sup>	
	Cr <sup>3+</sup>	Ba <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	
	Cu <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>		Fe <sup>3+</sup>		Cd <sup>2+</sup>	
	Fe <sup>2+/3+</sup>	Cr <sup>3+</sup>				Cu <sup>2+</sup>	
	Hg <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>				Fe <sup>2+/3+</sup>	
	Pb <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>				Pb <sup>2+</sup>	

69

## Complexos com fluoreto

H																	He	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra	Ac																
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

$$[AlY]^- K_{est} = 4,67 \times 10^{20}$$

$$[FeY]^- K_{est} = 1,26 \times 10^{16}$$

$$[TiOY]^{2-} K_{est} = 3,16 \times 10^{17}$$

## Complexos com cloretos

H																	He	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra	Ac																
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		



71

## Solubilização dos sais dos metais

- Constante do produto de solubilidade  $K_{\text{ps}}$
- Cloretos, nitratos, sulfatos, percloratos, fosfatos.
- Previsão Minteq

72

Compostos insolúveis formados com  $\text{HNO}_3$ 

H																			He
Li	Be												B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg												Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr		
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe		
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn		
Fr	Ra	Ac																	
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu			
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr			

73

## Compostos insolúveis formados com HF

H																			He
Li	Be												B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg												Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr		
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe		
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn		
Fr	Ra	Ac																	
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu			
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr			

74

## Compostos insolúveis formados com HCl

H																			He
Li	Be											B	C	N	O	F		Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar		
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr		
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe		
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn		
Fr	Ra	Ac																	
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu			
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr			

75

## Compostos insolúveis formados com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

H																			He
Li	Be											B	C	N	O	F		Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar		
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr		
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe		
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn		
Fr	Ra	Ac																	
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu			
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr			

76

## Compostos insolúveis formados com $\text{HClO}_4$

H																	He	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra	Ac																
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

77

## Perdas por volatilização

- Carbonatos ( $\text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{CO}_2$ )
- Sulfeto ( $\text{S}^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{S}$ )
- Fosfito ( $\text{P}^{3-} \rightarrow \text{PH}_3$ )
- Fluoreto ( $\text{F}^- \rightarrow \text{HF}$ )
- Borato ( $\text{BO}_3^{3-} \rightarrow \text{H}_3\text{BO}_3$ )
- Halogenetos metálicos:  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{HgCl}_2$
- Óxidos:  $\text{OsO}_4$ ,  $\text{RuO}_4$

78

## Voláteis com HF

H																		He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra	Ac																
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

79

## Voláteis com HCl

H																		He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra	Ac																
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

80



## Capacidade de dissolução

- **Passivação:** Um metal “torna-se passivo” na presença de um ácido, quando o ácido reage com o metal formando um óxido insolúvel, ao invés de dissolver na solução na forma de íon metálico.

83

## Formação de filmes de óxido com $\text{HNO}_3$

H																	He	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra	Ac																
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

84

## Segurança na manipulação ácido perclórico

- Nunca usar o ácido mais concentrado que 72%;
- Nunca deixar o ácido concentrado a quente entre em contato direto com materiais facilmente oxidáveis;
- O ambiente de trabalho deve ser adequado ao ácido;
- Não armazenar o ácido em frascos com tampa de borracha;
- Todo o material utilizado deve ser lavado com água abundante antes de ser descartado

85

## Segurança na manipulação ácido fluorídrico

- Não utilizar materiais vítreos
- Utilizar EPI
- Neutralizar o ácido fluorídrico com ácido bórico antes da análise química.

para cada ml de HF (49% m/v) é  
neutralizado com 500 mg de  $\text{H}_3\text{BO}_3$

86

## Peróxido de hidrogênio

- Reagente auxiliar na decomposição
- Agente oxidante
- Produto final água

87

## Voláteis com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

H																	He	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra	Ac																
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

88

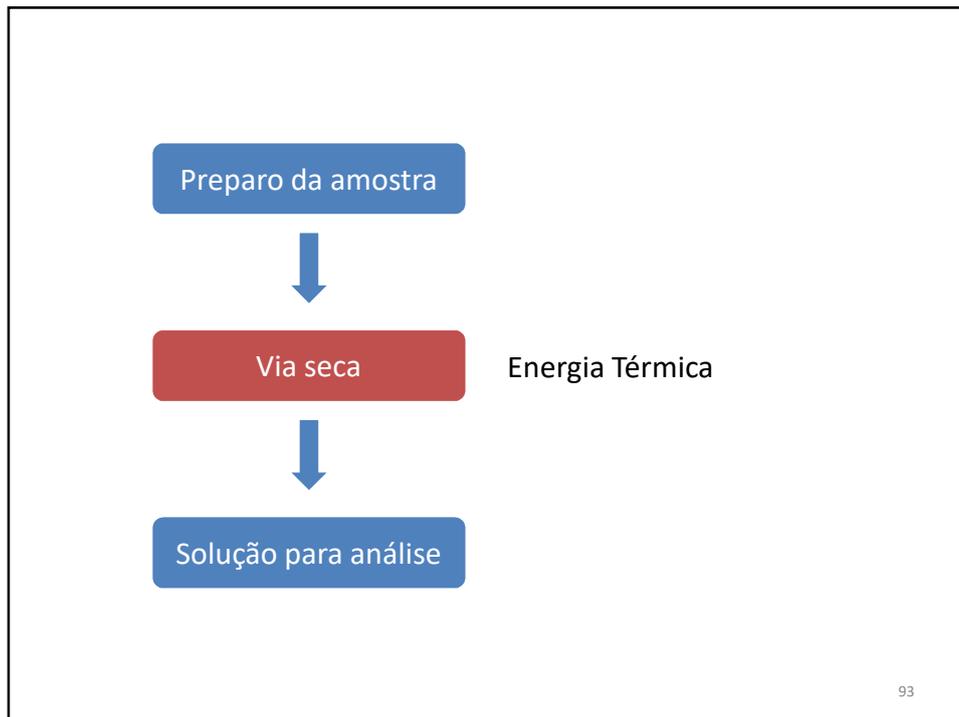


## Como elevar a temperatura?

- Mistura de Ácidos
  - Ponto de ebulição do ácido sulfúrico 338°C
- Fornos de alta temperatura
- Combustão
- Elevação da pressão
  - $P V = n R T$
  - Sistemas de decomposição com frascos fechados de alta pressão.

91

# Via Seca

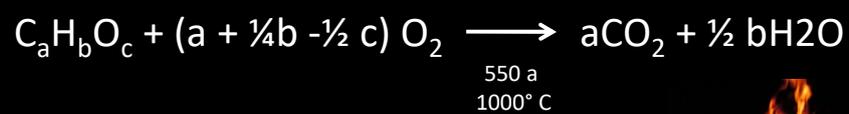


## Preparo de amostras orgânicas por Via Seca

- Decomposição por via seca em sistemas abertos
  - Fornos tipo mufla
- Decomposição por via seca em sistemas fechados
  - Frascos de combustão de Schöniger
  - Bomba de combustão
- Decomposição em sistemas dinâmicos
  - Tubo de combustão
  - Decomposição em baixas temperaturas com plasma de oxigênio
  - Trace-o-mat
  - Wickbold

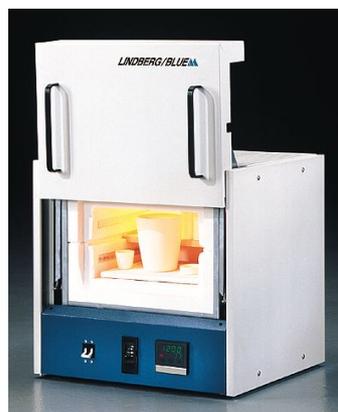
## Combustão

- É uma reação química exotérmica entre uma substância (o combustível) e um gás (o comburente), geralmente o oxigênio, para liberar calor.

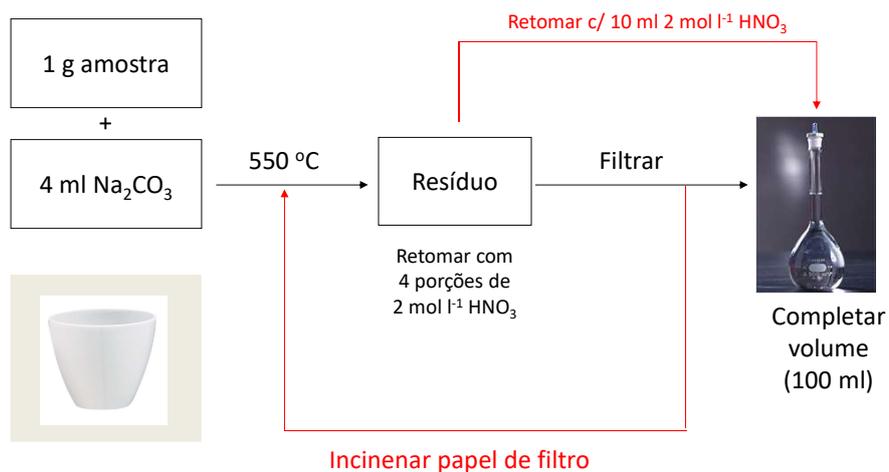


**Decomposições por via seca em sistema aberto**

## Fornos tipo mufla



### Decomposição por via seca em muflas Estudo de caso : cloro (AOAC, 1975)



Francisco José Krug

### Perdas por volatilização em muflas

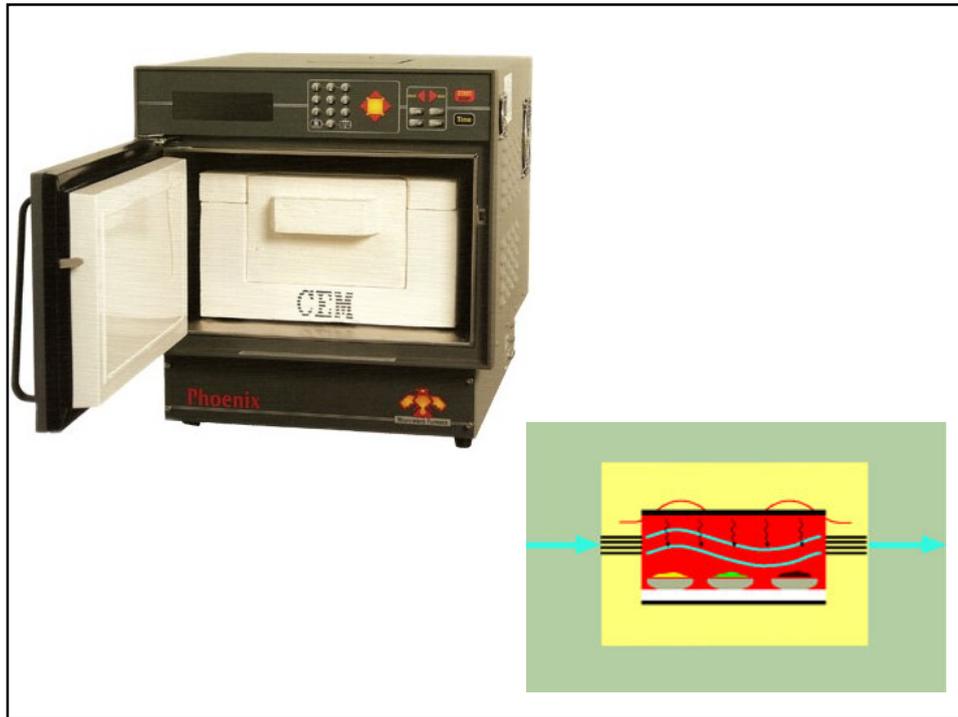
Elemento	Matriz	Temperatura (°C)	Tempo (h)	% perdas
Hg	peixe (inteiro)	110	24	81,4
K	tecido nervoso humano	420	16	<1
	tecido nervoso humano	600	16	55
	tecido nervoso humano	710	16	90
Mn	Molusco metabolizado	450	?	15
	molusco metabolizado	800	?	21
Mo	rim de animal	450	?	<1,5
	fígado de animal	450	?	<0,4
Na	tecido nervoso humano	420	16	<3
	tecido nervoso humano	600	16	10
	tecido nervoso humano	710	16	20

Francisco José Krug

### Perdas por volatilização (Bock,1979)

Elemento	400 °C	450 °C	500 °C	550 °C	600 °C	700 °C
Al		0	0; +			
As	+++	+++	0; +++	+++		+++
B	+++					
Ca	++	0	0	0	0	0
Cd	0	0	++			
Co	++; +++	0; +++	0; +++	0	0; +++	0; +++
Cr	0	0	0	0	+++	++
Cu	0	0; +++	0; ++	0; +++	0; +	0; ++
Fe	++; +++	0; +	0; +++	0; +++		0; +++
Hg	+++		+++	+++		+++
K	+++		++; +++	0; +	+	++; +++
Mg		0	0			0; +
Mn	0	0	0; +	0	0	0; ++
Mo	0	0; +++	0; +++	0		++
Na	++	0; ++	0	++		++
Ni		0	0; +	0	0	
Pb	0	0; +	0; +++	0; +	0; +	0; +++
Sb	+++		++	+		+++
Zn	0	0; ++	0; +++	0; +++	0; +	0; +++
0	nenhuma perda			++	6 a 20 % de perda	
+	2 a 5 % de perda			+++	> 20%	

Francisco José Krug



## Decomposição de materiais orgânicos por via seca em sistemas abertos

### Vantagens

- relação entre *massa de amostra e volume final* muito flexível
- requer pouca atenção do operador
- não requer ácidos concentrados
- não requer capelas especiais
- solução final compatível com método de determinação

### Desvantagens

- perdas de elementos por volatilização
- perdas de amostra como aerossol sólido
- perdas de amostra como espuma
- alto risco de contaminação
- algumas cinzas são de difícil dissolução

Francisco José Krug

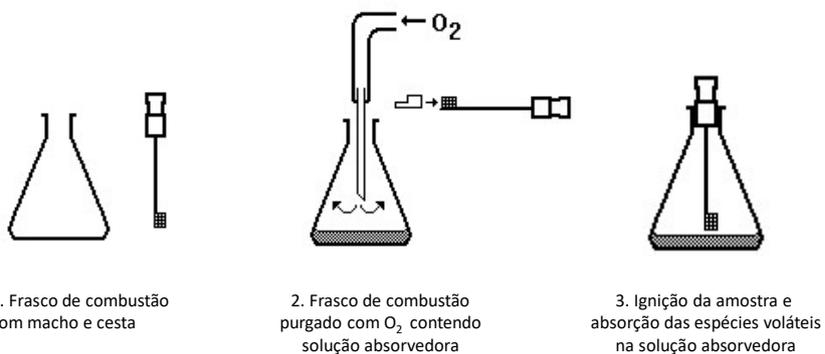
**Decomposições por via seca em  
sistemas fechados**

**Frasco de combustão de  
Schöniger**

## Frascos de oxigênio

- Primeiro trabalho – Berthelot, Hempel (1892)
- Consolidação – Schöniger 1955 – procedimento em micro escala.
- Aplicações: material biológico, carvão, medicamentos, combustível, polímeros, etc.

## Método de combustão de Schöniger



Francisco José Krug

## Amostras

Elemento	Amostras
F	Material biológico, compostos orgânicos, carvão, plantas
Br	Compostos orgânicos, polímeros
Cl	Material biológico, compostos orgânicos, polímeros
I	Material biológico, compostos orgânicos, urina liofilizada
S	Carvão, compostos orgânicos, petróleo, plantas
P	Compostos orgânicos,
Se	Medicamentos, material biológico
As	Material biológico, compostos orgânicos
Hg	Carvão, material biológico, plantas, sedimentos

## Tamanhos de frasco com relação à massa de amostra

Massa de amostra	Volume do frasco
1 – 10 g	2000 – 10000 ml
500 – 1000 mg	2000 ml
100 – 150 mg	1000 ml
50 – 60 mg	500 ml
20 – 30 mg	300 ml
2 – 10 mg	300 ml
30 µg – 5 mg	25 ml
2 – 30 µg	10 ml

Francisco José Krug

Condições para a separação de alguns elementos com o frasco de combustão com oxigênio (adaptado de Bock, 1979).

<i>Massa de amostra</i>	<i>Elemento</i>	<i>Frasco (mL)</i>	<i>Aditivo</i>	<i>Solução absorvedora</i>
30-80 µg	F	250	1 mg KClO <sub>3</sub>	30 mL H <sub>2</sub> O
0,4-20 mg	F	250-500	-	5-10 mL H <sub>2</sub> O
2-4 mg	Cl	250	-	10 mL H <sub>2</sub> O
10-20 mg	Cl	300	-	15 mL NaOH 0,7 mol/l
2-4 mg	Br	250	-	10 mL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (0,05%)
150 mg	S	2000	-	15 mL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (5%)
100 mg	Se	1000	-	5 mL NaOH 0,1 mol/l
100 mg	P	1000	-	20 mL HNO <sub>3</sub> (1:5)
5-10 mg	B	250	-	10 mL H <sub>2</sub> O
1 g	Hg	2000	-	50 mL HCl 0,01 mol/l
5-10 mg	Cd, Mg, Zn	250	-	5 mL HCl 1 mol/l

Francisco José Krug

## Schöniger combustion igniter

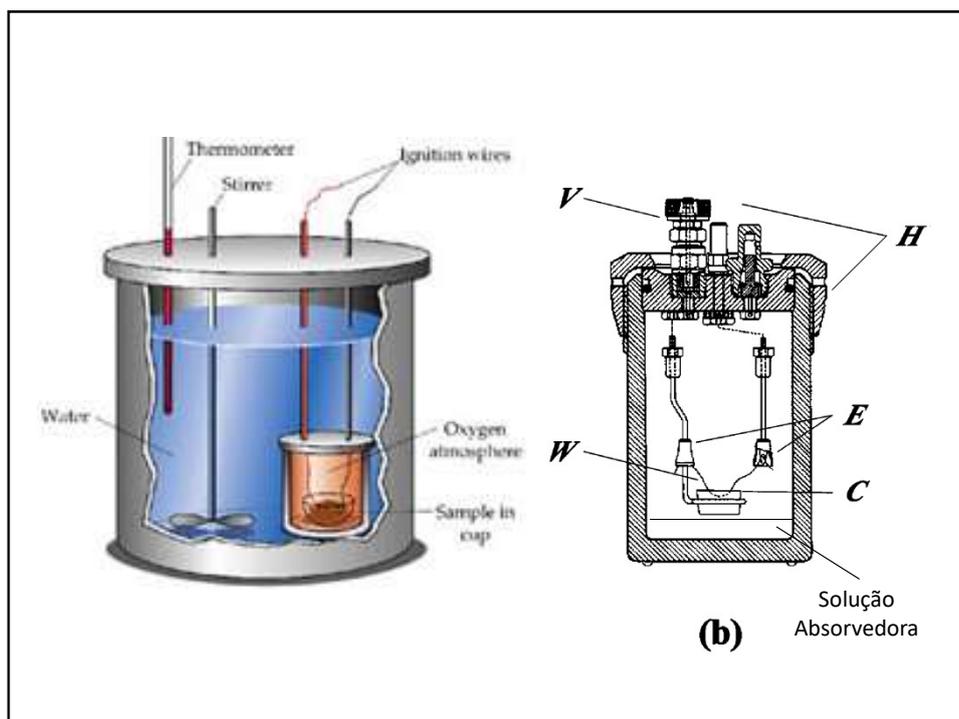


<http://www.thomasci.com/product/2912>

## Vantagens e limitações

- Procedimento rápido
- Baixo risco de perdas e contaminação
- Simplicidade do processo
  
- Oxidação incompleta
- Evaporação de compostos voláteis antes de serem queimados

## Bomba de Combustão



## Princípio

- Sistema utiliza a bomba calorimétrica
- Bomba de aço em presença de excesso de oxigênio gasoso.



## Amostras

- Amostras orgânicas
  - Material biológico
  - Polímeros
  - Carvão
  - Tecido animal e vegetal
  - Xisto
  - Óleo diesel
  - Combustíveis
  - Etc.

## Operação

- Amostras na forma de pastilhas, 200-1000 mg
- Fio de platina ou Ni/Cr produz a ignição
- 5 a 10 mL de solução absorvedora
- 20 a 30 atm, pressão do O<sub>2</sub>
- Aditivos como, amido, álcool, parafinas e óleos são utilizados para auxiliar a combustão.
- Aproximadamente 30 min. para resfriamento
- Carbono orgânico residual extremamente baixo

## Aplicações

- As, Se, P, Hg, terras raras e metais de transição
- Halogênios
- Alguns Metais como Pb, Ca, Cr, Cu e Zn
- Soluções absorvedoras específicas para cada aplicação.

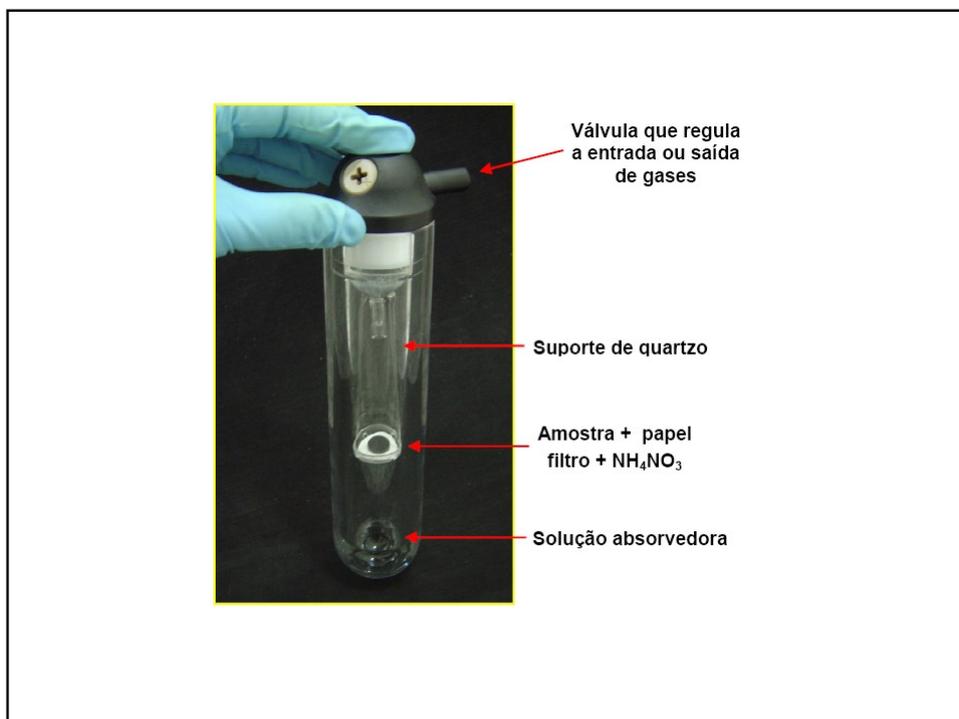
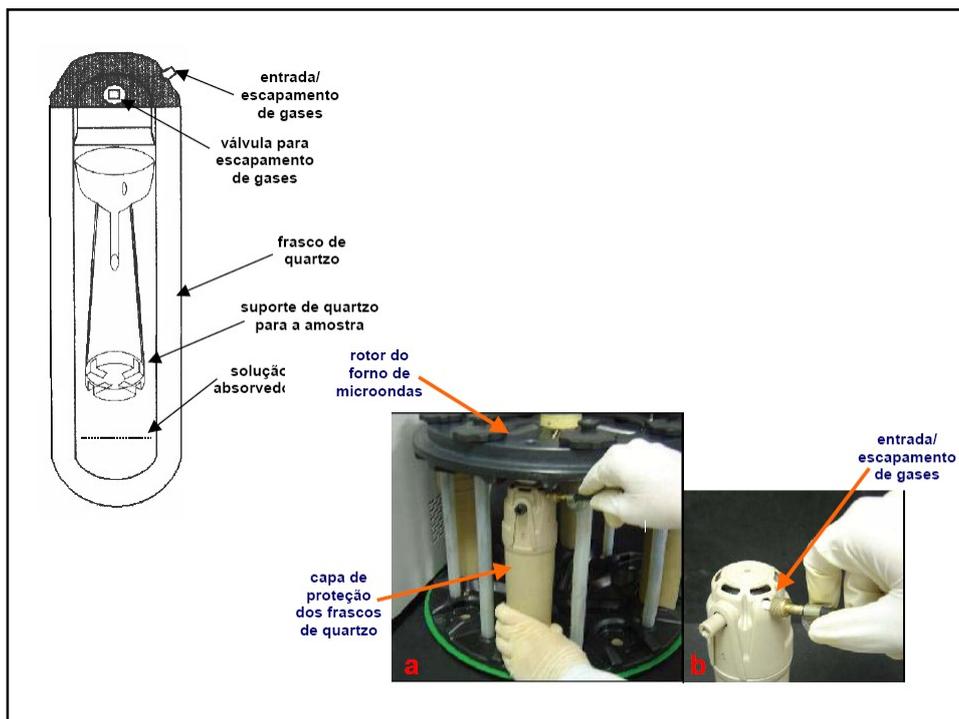
## Exemplo de aplicações

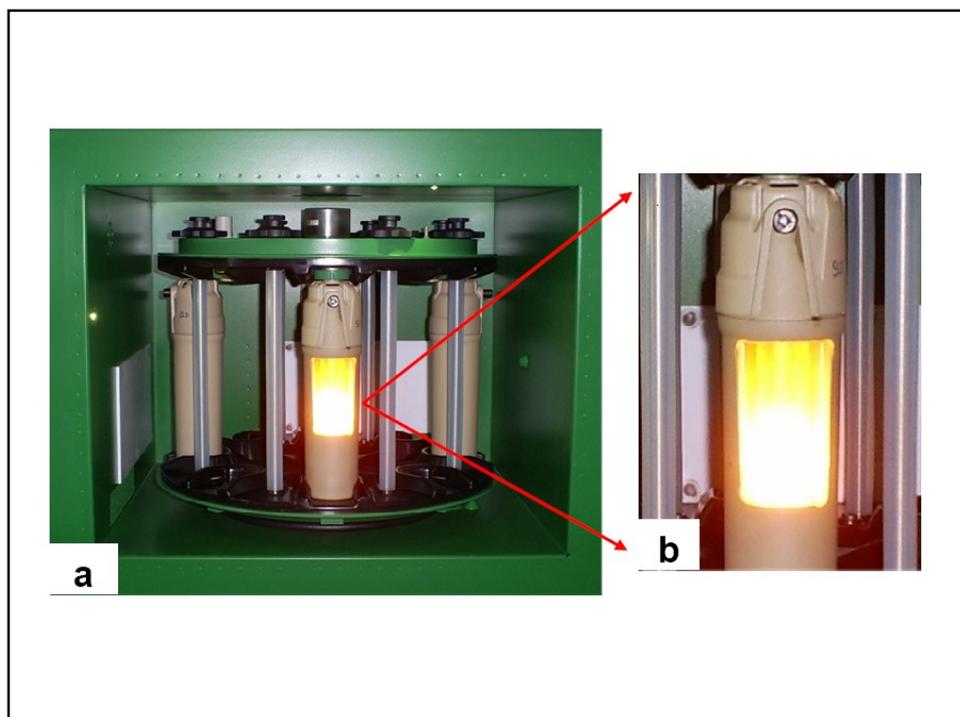
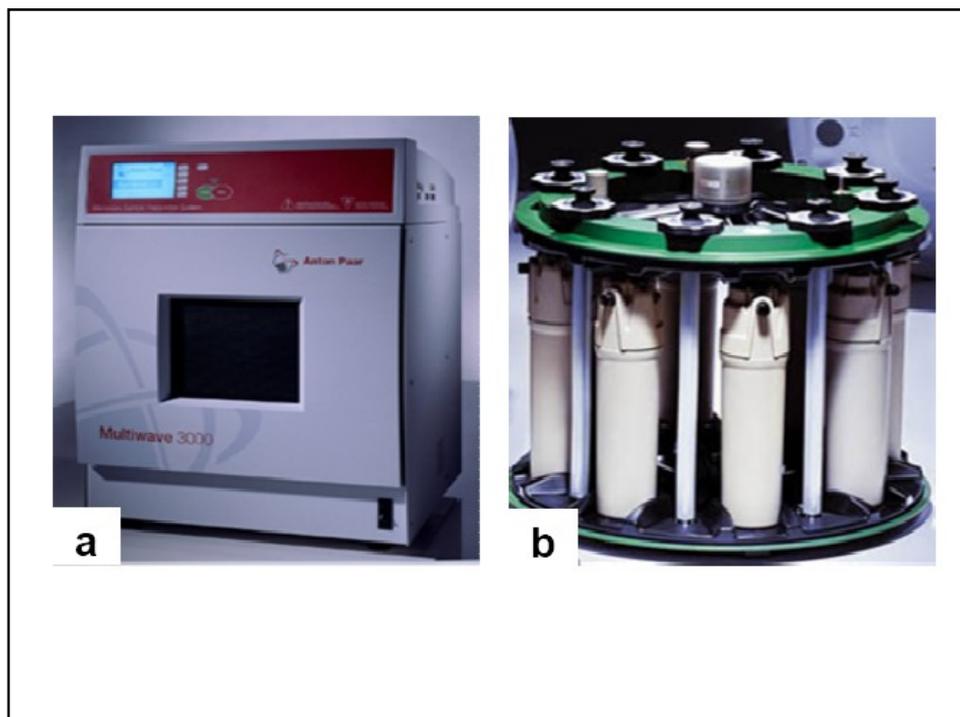
- Determinação de As e Se em plásticos.
  - Massa de amostra 600-1000 mg
  - 25 atm de O<sub>2</sub>
  - 1-butanol como auxiliar de combustão
  - Solução absorvedora – 10 mL H<sub>2</sub>O
  - Frasco de sílica fundida
  - 10 min de resfriamento em água fria
  - Determinação por HG AAS

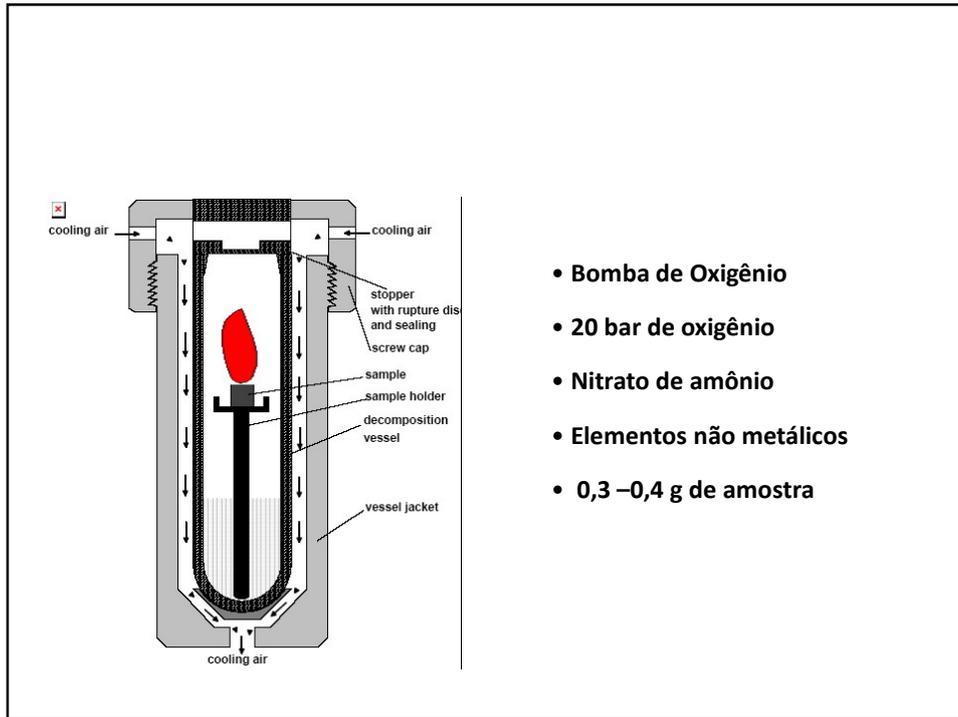
## Vantagens e limitações

- Procedimento rápido
- Baixo risco de perdas e contaminação
- Simplicidade do processo
- Adsorção/dessorção dos elementos na parede do frasco
- Uso de ácidos limitado pelo material do frasco
- Evaporação de compostos voláteis antes de serem queimados
- Agitação manual

## Combustão Iniciada por Radiação Micro-ondas







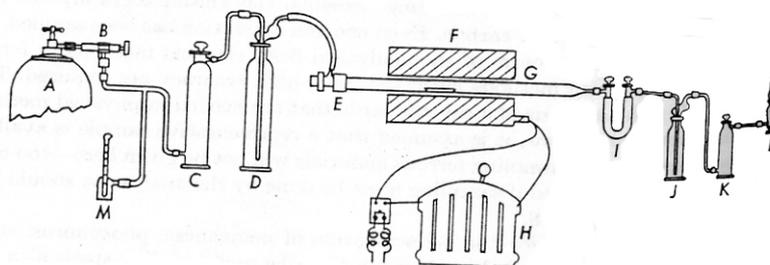
## Decomposições em sistemas dinâmicos

## Tubo de combustão

### Tubo de combustão

- Principalmente empregado para a determinação de C, H, O, S e Halogênios em compostos orgânicos.
- Baseia-se na oxidação completa da amostra, convertendo os elementos a serem determinados na forma gasosa ou volátil.
- $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ , ...

## Tubo de combustão



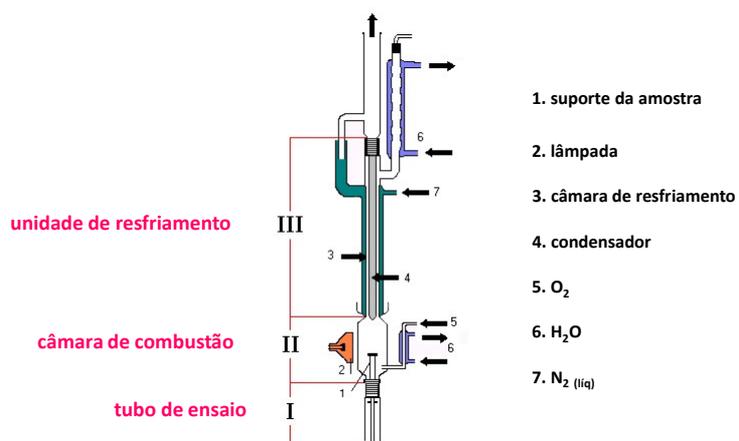
- |                                    |   |
|------------------------------------|---|
| a. Oxigênio livre de $\text{CO}_2$ | g. Tubo de combustão                          |
| b. Válvula de controle             | h. Controlador de tensão                      |
| c. Filtro de ascarita              | i. Asbeto                                     |
| d. Filtro de ácido sulfúrico       | j. Ácido sulfúrico saturado com ácido crômico |
| e. Conector                        | k. Dissecante perclorato de magnésio          |
| f. Forno de aquecimento            | l. Frasco de absorção do $\text{CO}_2$        |

## Tubo de combustão

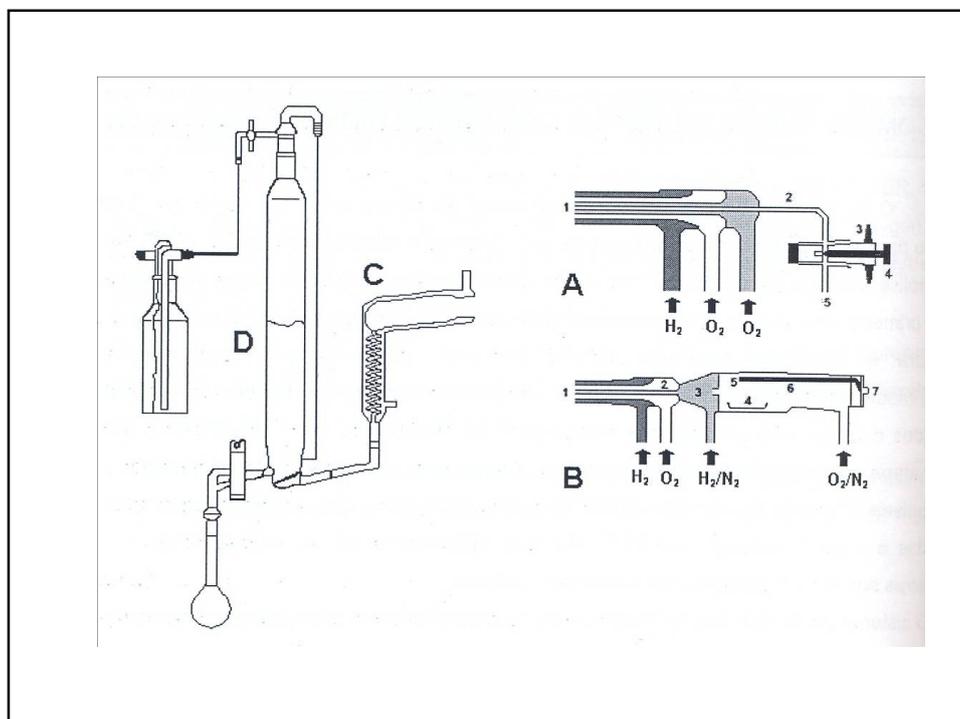


## Trace-o-mat

### Decomposição por combustão em sistema dinâmico (TRACE-O-MAT<sup>®</sup>)



## Método de decomposição Wickbold



Muito Obrigado  
pela Atenção!!



kamogawa@esalq.usp.br

<http://www.lce.esalq.usp.br/>